

HIGHLY CONDUCTIVE ION EXCHANGE POLYMER AND PROCESS

Patent
Number: WO9820573

Publication
date: 1998-05-14

Inventor(s): PERUSICH STEPHEN ALBERT; RAJENDRAN
GOVINDARAJULU; ROELOFS MARK GERRIT; DOYLE
CHRISTOPHER MARC; LEWITTES MARK EVAN

Applicant(s): DU PONT (US)

Requested
Patent: ☐ WO9820573

Application
Number: WO1997US19828 19971031

Priority Number (s): US19960029865P 19961101; US19970042186P
19970402; US19970052550P 19970715

IPC
Classification: H01M6/18; C08J5/22; H01B1/12

EC
Classification: C08F214/26D, H01M4/62B, H01M6/18B,
C08J5/22B2B2B

Equivalents: AU5099498, ☐ EP0938755 (WO9820573),
JP2001503910T, KR2000052944

Cited
Documents: WO9621953; JP61067789; JP2198642

Abstract

Disclosed is a highly conductive polymer electrolyte membrane and a process for producing it. This invention also describes batteries which employ the polymer electrolyte membrane of this invention.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-503910

(P2001-503910A)

(43) 公表日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A
H 0 1 M 6/18		H 0 1 M 6/18	E
10/40		10/40	B
// B 0 1 J 47/12		B 0 1 J 47/12	C
C 0 8 J 5/22		C 0 8 J 5/22	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 96 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-521595
(86) (22) 出願日 平成9年10月31日 (1997.10.31)
(85) 翻訳文提出日 平成11年4月23日 (1999.4.23)
(86) 国際出願番号 PCT/US 97/19828
(87) 国際公開番号 WO 98/20573
(87) 国際公開日 平成10年5月14日 (1998.5.14)
(31) 優先権主張番号 60/029,865
(32) 優先日 平成8年11月1日 (1996.11.1)
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(31) 優先権主張番号 60/042,186
(32) 優先日 平成9年4月2日 (1997.4.2)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

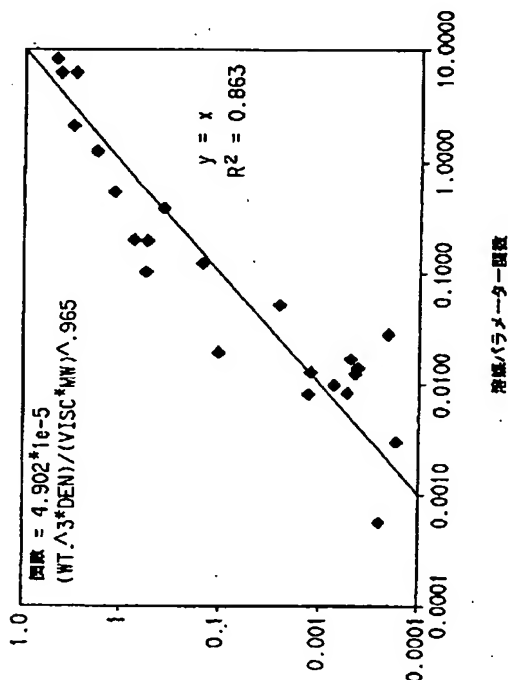
(71) 出願人 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州19898ウイル
ミントン・マーケットストリート1007
(72) 発明者 ドイル, クリストファー・マーク
アメリカ合衆国デラウェア州19711ニュー
アーク・ブライドルブルツクレイン52
(72) 発明者 ルイツテス, マーク・イバン
アメリカ合衆国デラウェア州19803ウイル
ミントン・ブライアーロード17
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高伝導性イオン交換ポリマーおよび方法

(57) 【要約】

高い伝導性を示すポリマー電解質膜およびその製造方法を開示する。本発明ではまた本発明のポリマー電解質膜を利用したバッテリーも記述する。



【特許請求の範囲】

1. 少なくとも0.1 mS/cmの伝導率を示す高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー電解質膜 (FLIEPEM) であって、

カチオン交換を完全またはある程度受けていてペンダント型のフルオロアルコキシリチウムスルホネート基を有する高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー膜 (FLIEPM)、および

上記膜内に吸収されている少なくとも1種の非プロトン溶媒、を含んでいて、0.3またはそれ以上の伝導パラメーター値 (CPV) を示すことを特徴とする高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー電解質膜 (FLIEPEM)。

2. 高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー電解質膜 (FLIEPEM) であって、

カチオン交換を完全またはある程度受けていてペンダント型のフルオロアルコキシリチウムスルホネート基を有する高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー膜 (FLIEPM)、および

上記膜内に吸収されている少なくとも1種の非プロトン溶媒、を含んでいて、この非プロトン溶媒もしくは溶媒類がジメチルホルムアミド (DMF)、ジメトキシエタン (DME)、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルスルホキサイド (DMSO)、ガンマーブチロラクトン (GBL)、N, N'-ジメチルプロピレン尿素 (DMPU)、1-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルアセトアミド (DMA)、N, N'-ジメチルブチルアミド (DMB)、トリエチルホスフェート (TEP)、N, N'-ジ-n-

ブチルアセトアミド (DBA) およびそれらの混合物から成る群から選択されるか、或はDME、EC、GBL、ジメチルカーボネート (DMC) およびアクリロニトリル (ACN) から成る群から選択される溶媒とPCの混合物であるか、或はDME、GBL、DMSO、ジエトキシエタン (DEE) およびDMCから成る群から選択される溶媒とECの混合物であるか、或はDME、DMSO、G

BL、DMFおよびDMAから成る群から選択される溶媒とNMPの混合物であるか、或はDEEまたはDMEとGBLの混合物であるか、或はジエチルカーボネート(DEC)、DMCおよびPCから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物であるか、或はDMA、DMSO、NMP、メチルグリコレート(MG)、GBL、TEP、EC、DME、PC、蟻酸メチル(MF)、テトラヒドロフラン(THF)、スルホラン(SULF)、DMC、ACN、酢酸メチル(MA)、DEC、1,3-ジオキソラン(DIOX)、DEE、アクリル酸エチル(EA)およびジメチルスルファイト(DMSU)から成る群から選択される溶媒とDMFの混合物であるか、或はDMSO、NMP、MG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMAの混合物であるか、或はNMP、MG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMSOの混合物であるか、或はMG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される

溶媒とNMPの混合物であるか、或はGBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とMGの混合物であるか、或はTEP、EC、DME、PC、MF、THF、ACN、MA、DEC、DIOXおよびEAから成る群から選択される溶媒とGBLの混合物であるか、或はEC、PC、SULF、ACNおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とTEPの混合物であるか、或はECとDMEの混合物であるか、或はACNもしくはDMSUのいずれかとDMEの混合物であるか、或はDMA、DMSO、NMP、MG、GBL、TEP、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMFの混合物であるか、或はDMSO、NMP、MG、

GBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EA, DMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとMGの混合物であるか、或は

TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとGBLの混合物であるか、或はDME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとTEPの混合物であるか、或はMF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物であるか、或はDECもしくはDIOXのいずれかとECとMFの混合物であるか、或はDECもしくはDIOXのいずれかとECとTHFの混合物であるか、或はECとDMCとDIOXの混合物であるか、或はECとDECとDIOXの混合物であるか、或はDMA, DMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとDMFの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, AC

N, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとNMPの混合物であるか、或はG

BL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとMGの混合物であるか、或はTEP, EC, DME, MF, THF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとGBLの混合物であるか、或はEC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとTEPの混合物であるか、或はTHF, DECおよびDIOXから成る群から選択される溶媒とPCとDMEの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとMGの混合物であるか、或はTEP, EC, DME, PC, MF, THF, ACN, MA, DEC, DIOXおよびEAから成る群から選択される溶媒とDMCとGBLの混合物であるか、或はEC, P

C, SULFおよびACNから成る群から選択される溶媒とDMCとTEPの混合物であるか、或はDMEもしくはDIOXのいずれかとDMCとECの混合物であるか、或はDMCとDMEとACNの混合物であるか、或はDMA, DMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMFの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとMGの混合物であるか、或はTEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとGBLの混合物であるか、或はEC, PC, SULF, ACNおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとTEPの混合物であるか、或はMF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIO

X, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとECの混合物であるか、或はTHF, DECおよびDIOXから成る群から選択される溶媒とDMEとPCの混合物であるか、或はSULFもしくはACNのいずれかとDMEとMFの混合物であるか、或はSULFもしくはACNのいずれかとDMEとTHFの混合物であるか、或はDECもしくはDIOXのいずれかとDMEとSULFの混合物であるか、或はDMEとDMCとACNの混合物である

か、或はMA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとACNの混合物であり、少なくとも 0.1 mS/cm の伝導率を示すことを特徴とするFLIEPEM。

3. 該溶媒もしくは溶媒類がDMF, DME, EC, PC, DMSO, GBL, DMPU, NMP, DMA, DMB, TEP, DBAおよびそれらの混合物から成る群から選択されるか、或はDME, EC, GBL, DMCおよびACNから成る群から選択される溶媒とPCの混合物であるか、或はDME, GBL, DMSO, DEEおよびDMCから成る群から選択される溶媒とECの混合物であるか、或はDME, DMSO, GBL, DMFおよびDMAから成る群から選択される溶媒とNMPの混合物であるか、或はDEEもしくはDMEとGBLの混合物であるか、或はDEC, DMCおよびPCから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物である請求の範囲第2項記載のFLIEPEM。

4. 該溶媒もしくは溶媒類がDMSO, DMF, PC, EC, NMP, GBLおよびそれらの混合物、そしてそれらとDMC, DMEおよびDECから成る群から選択される少なくとも1つの溶媒の混合物から成る群から選択される請求の範囲第3項記載のFLIEPEM。

5. 該溶媒混合物がECとDMCを含むか或はそれらとGBL, PC, DEC, DMSOおよびDMEから成る群から選択される少なくとも1種の追加的溶媒の混合物を含む請求の範囲第4項記載のFLIEPEM。

6. 該ポリマーがペンダント型のリチウムスルホネート基を有するパーフルオロオレフィンホモポリマーまたはコポリマーである請求の範囲第1または2項記載のFLIEPEM。

7. 該ペンダント型基がフルオロアルコキシスルホネートである請求の範囲第6項記載のFLIEPEM。

8. 該ポリマーが非イオン性パーフルオロオレフィンモノマーを少なくとも50モル%含んで成るコポリマーである請求の範囲第6項記載のFLIEPEM。

9. 該コポリマーが非イオン性パーフルオロオレフィンモノマーを少なく

とも70モル%含んで成る請求の範囲第8項記載のFLIEPEM。

10. 該コポリマーが非イオン性パーフルオロオレフィンモノマーを少なくとも80モル%含んで成る請求の範囲第9項記載のFLIEPEM。

11. FLIEPEMの製造方法であって、FLIEPEMを少なくとも1種の非プロトン溶媒に-40から200℃の範囲の温度の乾燥環境下で接触させて少なくとも0.1mS/cmの伝導率を示すFLIEPEMを生じさせることを含み、ここで、該溶媒とポリマーの組み合わせが少なくとも0.3mS/cmのCPVを示す方法。

12. FLIEPEMの製造方法であって、

FLIEPEMを少なくとも1種の非プロトン溶媒に-40から200℃の範囲の温度の乾燥環境下で接触させて少なくとも0.1mS/cmの伝導率を示すFLIEPEMを生じさせることを含み、ここで、該溶媒または溶媒類がジメチルホルムアミド(DMF)、ジメトキシエタン(DME)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルスルホキサイド(DMSO)、ガンマーブチロラクトン(GBL)、N,N'-ジメチルプロピレン尿素(DMPU)、1-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMA)、N,N'-ジメチルブチルアミド(DMB)、トリエチルホスフェート(TEP)、N,N'-ジ-n-ブチルアセトアミド(DBA)およびそれらの混合物から成る群から選択されるか、或はDME、EC、GBL、ジメチルカーボネート(DMC)およびアクリロニトリル(ACN)から成る群から選択される溶媒とPCの混合物であるか、或はDME、GBL、DMSO、ジエトキシエタン(DEE)およびDMCから成る群から選択される溶媒とECの混合物であるか、或はDME、DMSO、GBL、DMFおよびDMAから成る群から選択される溶媒とNMPの混合物であるか、或はDEEまたはDMEとGBLの混合物であるか、或はジエチルカーボネート(DEC)、DMCおよびPCから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物であるか、或はDMA、DMSO、NMP、メチルグリコレート(MG)、GBL、TEP、EC、DME、PC、蟻酸メチル(MF)、テトラヒドロフラン(THF)、スルホラ

ン (SULF)、DMC、ACN、酢酸メチル (MA)、DEC、1, 3-ジオキソラン (DIOX)、DEE、アクリル酸エチル (EA) およびジメチルスルファイト (DMSU) から成

る群から選択される溶媒とDMFの混合物であるか、或はDMSO、NMP、MG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMAの混合物であるか、或はNMP、MG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMSOの混合物であるか、或はMG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とNMPの混合物であるか、或はGBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とMGの混合物であるか、或はTEP、EC、DME、PC、MF、THF、ACN、MA、DEC、DIOXおよびEAから成る群から選択される溶媒とGBLの混合物であるか、或はEC、PC、SULF、ACN、DMSUから成る群から選択される溶媒とTEPの混合物であるか、或はECとDMEの混合物であるか、或はACNもしくはDMSUのいずれかとDMEの混合物であるか、或はDMA、DMSO、NMP、MG、GBL、TEP、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMFの混合物であるか、或はDMSO、NMP、MG、GBL、TEP、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から

選択される溶媒とECとDMAの混合物であるか、或はNMP、MG、GBL、TEP、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC

、DIOX、DEE、EA、DMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMSOの混合物であるか、或はMG、GBL、TEP、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとNMPの混合物であるか、或はGBL、TEP、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとMGの混合物であるか、或はTEP、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとGBLの混合物であるか、或はDME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとTEPの混合物であるか、或はMF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物であるか、或はDECもしくはDIOXのいずれかとECとMFの混合物であるか、或はDECもしくはDIOXのいずれかとECとTHFの混合物であるか、或はECとDMCとDIOXの混合物であるか、或はECとDECとDIOXの混合物であるか、或はDMA、DMSO、NMP、MG、GBL、TEP、EC、DME、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとDMFの混合物であるか、

或はDMSO、NMP、MG、GBL、TEP、EC、DME、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとDMAの混合物であるか、或はNMP、MG、GBL、TEP、EC、DME、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとDMSOの混合物であるか、或はMG、GBL、TEP、EC、DME、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとNMP

MPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとMGの混合物であるか、或はTEP, EC, DME, MF, THF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとGBLの混合物であるか、或はEC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとTEPの混合物であるか、或はTHE, DECおよびDIOXから成る群から選択される溶媒とPCとDMEの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよび

DMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとMGの混合物であるか、或はTEP, EC, DME, PC, MF, THF, ACN, MA, DEC, DIOXおよびEAから成る群から選択される溶媒とDMCとGBLの混合物であるか、或はEC, PC, SULFおよびACNから成る群から選択される溶媒とDMCとTEPの混合物であるか、或はDMEもしくはDIOXのいずれかとDMCとECの混合物であるか、或はDMCとDMEとACNの混合物であるか、或はDMA, DMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMFの混合物

であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, E

AおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとMGの混合物であるか、或はTEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとGBLの混合物であるか、或はEC, PC, SULF, ACNおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとTEPの混合物であるか、或はMF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとECの混合物であるか、或はTHF, DECおよびDIOXから成る群から選択される溶媒とDMEとPCの混合物であるか、或はSULFもしくはACNのいずれかとDMEとMFの混合物であるか、或はSULFもしくはACNのいずれかとDMEとTHFの混合物であるか、或はDECもしくはDIOXのいずれかとDMEとSULFの混合物であるか、或はDMEとDMCとACNの混合物であるか、或はMA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとACNの混合物である方法。

13. 該溶媒もしくは溶媒類がDMF, DME, EC, PC, DMSO, GBL, DMPU, NMP, DMA, DMB, TEP, DBAおよびそれらの混合物から成る群から選択されるか、或はDME, EC, GBL, DMCおよびAC

Nから成る群から選択される溶媒とPCの混合物であるか、或はDME, GBL, DMSO, DEEおよびDMCか

ら成る群から選択される溶媒とECの混合物であるか、或はDME, DMSO, GBL, DMFおよびDMAから成る群から選択される溶媒とNMPの混合物であるか、或はDEEもしくはDMEとGBLの混合物であるか、或はDEC, DMCおよびPCから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物である請求の範囲第12項記載の方法。

14. 該溶媒もしくは溶媒類がDMSO, DMF, PC, EC, NMP, GBLおよびそれらの混合物、そしてそれらとDMC、DMEおよびDECから成る群から選択される少なくとも1つの溶媒の混合物から成る群から選択される請求の範囲第13項記載の方法。

15. 該溶媒がECとDMCの混合物を含むか或はそれらとGBL, PC, DEC, DMSOおよびDMEから成る群から選択される少なくとも1種の追加的溶媒の混合物を含む請求の範囲第14項記載の方法。

16. リチウムイオンバッテリーであって、正電極、負電極および該正電極と負電極の間に位置していてそれらとイオン伝導的に接触しているFLIEPEMを含んで成る電気化学電池を1つ以上および該電極を外部の電気負荷または源につなげる手段を含むバッテリー。

17. 該バッテリーが再充電可能である請求の範囲第16項記載のバッテリー。

18. 多孔質電極であって、電極活性材料の粒子、高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー、および請求の範囲第2項記載の群から選択される少なくとも1種の非プロトン溶媒を含んで成る多孔質電極。

19. 該電極が請求の範囲第18項記載の電極である請求の範囲第17項記載のバッテリー。

20. 電極の製造方法であって、

ペンダント型のフルオロアルコキシリチウムスルホネートもしくはス

ルホニルフルオライド基を有する高度にフッ素置換されているポリマーが入っている溶液もしくは分散液を生じさせ、

この溶液もしくは分散液に粒子形態の電極活性材料を混合することでコーティングペーストを生じさせ、

このコーティングペーストからフィルムを生じさせ、

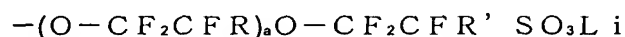
熱をかけることで該ポリマーをフィルム内で融合させ、そして

該ペンダント型基がスルホニルフルオライドの時には、該ポリマーに加水分解を受けさせてリチウムアイオノマーを生じさせる、ことを含む方法。

21. 該ポリマーがペンダント型のフルオロアルコキシリチウムスルホネート基を有しそして該溶媒がプロピレンカーボネートとアルコールの混合物である請求の範囲第20項記載の方法。

22. 該非イオン性パーフルオロオレフィンモノマーがテトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) およびそれらの混合物から成る群から選択される請求の範囲第8項記載のFLIEPEM。

23. 該コポリマーがTFEと式：



[式中、

RおよびR' は、独立して、F、Cl、または炭素原子数が1から10

の完全フッ素置換アルキル基から選択され、a = 0、1または2である]で表されるペンダント型基を有するパーフルオロビニルモノマーから作られたものである請求の範囲第8項記載のFLIEPEM。

24. RがCF₃でR' がFでa = 0または1である請求の範囲第23項記載のFLIEPEM。

25. a = 1である請求の範囲第24項記載のFLIEPEM。

26. 600-1500グラム/当量の範囲の当量重量を有する請求の範囲

第8項記載のFLIPEM。

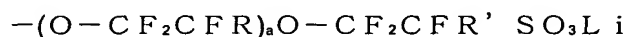
27. 900-1200グラム/当量の範囲の当量重量を有する請求の範囲

第26項記載のFLIPEM。

28. 該ポリマーが非イオン性パーフルオロオレフィンモノマーを少なくとも50モル%含んで成るコポリマーである請求の範囲第11または12項記載の方法。

29. 該非イオン性パーフルオロオレフィンモノマーをテトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)およびそれらの混合物から成る群から選択する請求の範囲第28項記載の方法。

30. 該コポリマーをTFEと式:



[式中、

RはCF₃であり、R'はFでありそしてa=0または1である]

で表されるペンダント型基を有するパーフルオロビニルモノマーから生じさせる請求の範囲第28項記載の方法。

31. 該FLIPEMを少なくとも2種類の非プロトン溶媒に接触させる請求の範囲第11または12項記載の方法であって、更に、1番目の溶媒接触段階の後に追加的溶媒接触段階を少なくとも1段階含む方法。

【発明の詳細な説明】

高伝導性イオン交換ポリマーおよび方法

発明の分野

本発明は高伝導性ポリマー電解質膜およびその製造方法に関する。本発明は、より具体的には、非水性環境下で $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ を越える伝導率を示すリチウムイオン交換ポリマー電解質膜に関する。本発明はまた本発明のポリマー電解質膜を用いたバッテリーにも関する。

発明の技術背景

Guglielmi他, J. Appl. Electrochem., 19, 167(1989)には、完全フッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー電解質ゲルが開示されている。ナフィオン(Nafion)(商標)1100完全フッ素置換アイオノマー樹脂を n -メチルホルムアミド(NMF)、プロピレンカーボネート(PC)およびトリエチルホスフェート(TEP)に溶解させることで生じさせたゲルが開示されている。 $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ を越える伝導率が得られた。また、上記溶液を 80°C に加熱するとそれに付随して高温で測定した時の伝導率が約 $7.5 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ にまで高くなることも開示されている。上記ゲルに入っている溶媒とポリマーの比率は3:1(重量)を越える比率であった。そこに開示されているゲルを自立膜に成形するのは不可能である。

Aldbert他, Polymer Journal, 23, 399(1991)には完全フッ素置換されているスルホネートアイオノマー類が開示されており、そのカチオンは水素、リチウム、ナトリウムおよびルビジウムであり、そしてそのアイオノマーは溶液の形態であるか或は溶媒で膨潤した膜の形態である。それとリチウムアイオノマー形態のナフィオン(商標)1100から生

じさせたゲル溶液の伝導率を高くしようとする時にはPCとジメトキシエタンの50/50混合物が特に有効であることが示されている。リチウムアイオノマー形態のナフィオン(商標)1100から生じさせた膜をPC、NMFおよびエタノールで膨潤させている。その膜を室温の溶媒に約10分間浸漬した後でもその伝導率はさらなる上昇を示さないことが開示されている。膜をNMFに10分

以内の時間浸漬した場合の測定伝導率は $1.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の如く高い。膜をPC中で膨潤させると $6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の伝導率が得られる。前者の溶媒はプロトン性であることから、それをリチウムバッテリーで用いるのは不可能である。本技術分野ではプロピレンカーボネートが良好なリチウムバッテリー用溶媒であることが知られているが、Aldbert他がナフィオン（商標）1100膜に関して開示した伝導率は 10^{-4} S/cm 未満で、実用にはあまりにも低すぎる。その溶媒で膨潤させた膜に入っている溶媒とポリマーの比率は1:1未満であった。

Zawodzinski他, J. Electrochem. Soc., 140, 1041(1993)では、ナフィオン（商標）1100膜を室温の水に接触させる前に 105°C に加熱している。この加熱の効果は、最大限の水吸収率が達成されないようにする効果であり、それによって水で膨潤させた膜の伝導率が低下する。

M.B. Armand, "Ionically Conductive Polymers", Solid State Batteries, SequeiraおよびHopper編集, (1985)には、リチウムアイオノマー形態のナフィオン（商標）1100をPCに48時間浸漬すると $2.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の伝導率が得られることが開示されている。Armandは、また、膜に溶媒を染み込ませると膜が示す伝導率が自由体積モデル (free volume model) に従って温度と共に高く

なることも開示している。Aldbert他の場合と同様に、そこに開示されている伝導率はそれを商業的リチウムバッテリーで実際に用いるにはあまりにも低すぎる。

Miura他, Memoirs of Faculty of Tech. Tokyo Metropolitan Univ., No.40, 4349頁以後, 1990には、完全フッ素置換アイオノマーをエタノール中で膨潤させた後に乾燥させるとイオンクラスター (ion cluster) 形態が準安定的に変化することが記述されている。

Gebel他, Polymer, 34巻, 333頁以後, 1993には、パーフルオロリチウムアイオノマー膜を数多くの溶媒中で膨潤させることが開示されており、そのような溶媒にはプロピレンカーボネートおよびホスフェート類が含まれる。ホスフェート

類が特に大きな度合の膨潤を与えると開示されている。ある溶媒、例えばプロピレンカーボネートなどの場合には、浸漬を数週間に渡って行う必要があると開示されている。イオン伝導率に関する考察は全く行われていない。

1997年5月4-9日にケベック州のモントリオール（カナダ）で行われた Battery/Energy Technology Joint General Session of Meeting Abstracts, Electrochemical Society ミーティングの Abstracts 64、即ち Perron 他, Specific Conductivity of Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) in Mixtures of Aprotic Solvents には、リチウム塩が入っている溶液に高い伝導率を与えようとする時にはジメトキシエタン (DME) がリチウム塩の良好な溶媒であるとして開示されている。より高い伝導率を与える溶媒中で電解質膜が示す溶解度が制限されている場合には、重合体でないリチウム塩が特定の非プロトン溶媒組み合わせに入っている溶液が特に高い伝導率を与える

ことが開示されている。DME とプロピレンカーボネートの混合物が開示されている。DME に電解質が入っている溶液に入れる PC の量が少量であると伝導率の有意な変化はもたらされない。

Okuno 他 の米国特許第 5,525,443 号にリチウムバッテリー用の非水性液体である電解質が開示されている。線状エステルと環状エステルの溶媒組み合わせを用いて生じさせたリチウム塩溶液が開示されており、その環状エステルはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートおよびガンマーブチロラクトンから成る群から選択されそして上記線状エステルはジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、蟻酸エチル、蟻酸メチル、酢酸エチル、酢酸メチルおよびジメチルスルホキサイドから成る群から選択される。

発明の要約

本発明は、非水性媒体中で少なくとも 10^{-4} S/cm のイオン伝導率を示す高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー電解質膜 (fluorinated lithium ion exchange polymer electrolyte membrane) (FLIEPEM) を提供するものである。本発明の FLIEPEM はいわゆるシングルイオン伝導体 (single ion conductor)

e ion conductor) であり、それによつて、電気化学用途、例えばバッテリーなどでは濃度分極を受けない。本発明は、 10^{-4} S/cm を越えるイオン伝導率を示すイオン伝導性ポリマー電解質膜形態の最初のシングリイオン伝導体およびそれを用いて作られた最初のリチウムバッテリーを提供するものである。

本発明は、少なくとも 0.1 mS/cm の伝導率を示す高度にフッ素

置換されているリチウムイオン交換ポリマー電解質膜 (FLIEPEM) を提供するものであり、これに、高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー膜 (fluorinated lithium ion exchange polymer membrane) (FLIEPM) [このポリマーはペンダント型の (pendant) フルオロアルコキシリチウムスルホネート基を持ち、このポリマーはカチオン交換を完全またはある程度受けている] ; 上記膜内に吸収されている少なくとも1種の非プロトン溶媒を含め、このFLIEPEMは、 0.3 mS/cm またはそれ以上の伝導パラメーター値 (conductivity parameter value) (CPV) (本明細書の以下に定義する如き) を示すことを特徴とする。

更に、FLIEPEMの製造方法も提供し、この方法に、FLIEPMを少なくとも1種の非プロトン溶媒に -40 から 200°C の範囲の温度の乾燥環境下で接触させて少なくとも 0.1 mS/cm の伝導率を示すFLIEPEMを生じさせることを含め、ここでは、上記溶媒とポリマーの組み合わせが少なくとも 0.3 mS/cm のCPVを示すようにする。

本発明は、更に、カチオン交換を完全またはある程度受けていてペンダント型のフルオロアルコキシリチウムスルホネート基を有する高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー膜とこのポリマー膜内に吸収されている少なくとも1種の非プロトン溶媒を含んで成る高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー電解質膜 (FLIEPEM) も提供し、このFLIEPEMは、少なくとも 0.1 mS/cm の伝導率を示すことを特徴とし、ここで、上記非プロトン溶媒もし

くは溶媒類はジメチルホルムアミド (DMF)、ジメトキシエタン (DME)、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルスルホキサイド (DMSO)、ガンマーブチロラクトン (GBL)、N, N' -ジメチルプロピレン尿素 (DMPU)、1-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルアセトアミド (DMA)、N, N' -ジメチルブチルアミド (DMB)、トリエチルホスフェート (TEP)、N, N' -ジ-n-ブチルアセトアミド (DBA) およびそれらの混合物から成る群から選択されるか、或はDME、EC、GBL、ジメチルカーボネート (DMC) およびアクリロニトリル (ACN) から成る群から選択される溶媒とPCの混合物であるか、或はDME、GBL、DMSO、ジエトキシエタン (DEE) およびDMCから成る群から選択される溶媒とECの混合物であるか、或はDME、DMSO、GBL、DMFおよびDMAから成る群から選択される溶媒とNMPの混合物であるか、或はDEEまたはDMEとGBLの混合物であるか、或はジエチルカーボネート (DEC)、DMCおよびPCから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物であるか、或はDMA、DMSO、NMP、メチルグリコレート (methyl glycolate) (MG)、GBL、TEP、EC、DME、PC、蟻酸メチル (MF)、テトラヒドロフラン (THF)、スルホラン (SULF)、DMC、ACN、酢酸メチル (MA)、DEC、1, 3-ジオキソラン (DIOX)、DEE、アクリル酸エチル (EA) およびジメチルスルファイト (DMSU) から成る群から選択される溶媒とDMFの混合物であるか、或はDMSO、NMP、MG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DI

OX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMAの混合物であるか、或はNMP、MG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMSOの混合物であるか、或はMG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群

から選択される溶媒とNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とMGの混合物であるか、或はTEP, EC, DME, PC, MF, THF, ACN, MA, DEC, DIOXおよびEAから成る群から選択される溶媒とGBLの混合物であるか、或はEC, PC, SULF, ACNおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とTEPの混合物であるか、或はECとDMEの混合物であるか、或はACNもしくはDMSUのいずれかとDMEの混合物であるか、或はDMA, DMSO, NMP, MG, GBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMFの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EA, D

MSUから成る群から選択される溶媒とECとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとMGの混合物であるか、或はTEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとGBLの混合物であるか、或はDME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとTEPの混合物であるか、或はMF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EA

およびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物であるか、
 、或はDECもしくはDIOXのいずれかとECとMFの混合物であるか、或は
 DECもしくはDIOXのいずれかとECとTHFの混合物であるか、或はEC
 とDMCとDIOXの混合物であるか、或はECとDECとDIOXの混合物で
 あるか、或はDMA, DMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME
 , MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE
 , EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとDMFの混合物で
 あるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, MF,
 THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAお
 よびDMSUから成る群から選

択される溶媒とPCとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC
 , DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPC
 とDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, DME, MF
 , THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EA
 およびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとNMPの混合物であるか
 、或はGBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, AC
 N, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択
 される溶媒とPCとMGの混合物であるか、或はTEP, EC, DME, MF,
 THF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMS
 Uから成る群から選択される溶媒とPCとGBLの混合物であるか、或はEC,
 DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX,
 DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとTEPの混
 合物であるか、或はTHF, DECおよびDIOXから成る群から選択される溶
 媒とPCとDMEの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC,
 DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMC
 とDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, DME

, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC,

DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとMGの混合物であるか、或はTEP, EC, DME, PC, MF, THF, ACN, MA, DEC, DIOXおよびEAから成る群から選択される溶媒とDMCとGBLの混合物であるか、或はEC, PC, SULFおよびACNから成る群から選択される溶媒とDMCとTEPの混合物であるか、或はDMEもしくはDIOXのいずれかとDMCとECの混合物であるか、或はDMCとDMEとACNの混合物であるか、或はDMA, DMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMFの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX,

DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとMGの混

合物であるか、或はTEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとGBLの混合物であるか、或はEC, PC, SULF, ACNおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとTEPの混合物であるか、或はMF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとECの混合物であるか、或はTHE, DECおよびDIOXから成る群から選択される溶媒とDMEとPCの混合物であるか、或はSULFもしくはACNのいずれかとDMEとMFの混合物であるか、或はSULFもしくはACNのいずれかとDMEとTHFの混合物であるか、或はDECもしくはDIOXのいずれかとDMEとSULFの混合物であるか、或はDMEとDMCとACNの混合物であるか、或はMA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとACNの混合物である。

更にFLIEPEMの製造方法も提供し、この方法に、本明細書の直ぐ上のパラグラフに示した溶媒から選択した少なくとも1種の非プロトン溶媒とFLIEPEMを -40 から 200°C の範囲の温度の乾燥環境下で接触させて少なくとも 0.1 mS/cm の伝導率を示すFLIEPEMを生じさせることを含める。

本発明は更にリチウムイオンバッテリーも提供し、これに、正電極、負電極、および上記正電極と負電極の間に位置してそれらとイオン伝導的に接触して、少なくとも 0.1 mS/cm の伝導率を示すFLIE

PEMを含んで成る電気化学電池を1つ以上および上記電極を外部の電気負荷 (electrical load) または源につなげる手段を含める。

本発明は、更にその上、多孔質電極も提供し、これに、電極活性 (electrode-active) 材料の粒子、高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー、および本発明の実施で用いるに適した少なくとも1種の非プロトン溶媒を含める。

本発明は、更にその上、電極の製造方法も提供し、この方法に、ペンダント型のフルオロアルコキシリチウムスルホネートもしくはスルホニルフルオリド基

を有する高度にフッ素置換されているポリマーが入っている溶液もしくは分散液を生じさせ、この溶液もしくは分散液に粒子形態の電極活性材料を混合することでコーティングペースト (coating paste) を生じさせ、このコーティングペーストからフィルムを生じさせ、熱をかけることで上記ポリマーをフィルム内で融合させ、そして上記ペンダント型基がスルホニルフルオライドの時には、上記ポリマーに加水分解を受けさせてリチウムアイオノマーを生じさせることを含める。

図の簡単な説明

図1に、ナフィオン (商標) (1100 EW) の伝導率と溶媒パラメーターの相互関係を示す。

図2に、2成分溶媒混合物中で膨潤させたリチウム化 (lithiated) ナフィオン (商標) フィルムに関する計算伝導率と測定伝導率の間の相互関係を示す。

発明の詳細な説明

イオン交換ポリマーは本技術分野でシングルイオン伝導体として知られており、従って、電気化学用途では濃度分極を受けない。しかしながら、本発明を発明するまでは、リチウムバッテリーで用いるに適したイオン交換ポリマー電解質膜は全く見い出されていなかった。リチウムバッテリーは高い電力と高いエネルギーの両方を達成する可能性を与えるものであるが、電解質膜、特に固体状のポリマー電解質膜の適用に関しては厳格な要求が課せられている。それらには、リチウムバッテリーが高い酸化還元条件下で電圧安定性を示すと言った特徴を有することと、プロトン種が存在していない時に室温で少なくとも 10^{-4} S/cm の伝導率を示すことが含まれる。イオン交換ポリマー電解質膜がそのような組み合わせを示すことは以前には全く知られておらず、かつそれからリチウムイオン交換ポリマー電解質膜を製造する方法も全く提案されていなかった。驚くべきことに本発明の高伝導性 FLIEPEM を見い出したことで、リチウムバッテリーおよびリチウムイオンバッテリーの開発に対する実際上の障壁が克服された。

本発明の目的で、用語「高度にフッ素置換されている」は、フッ素置換されて

いない類似ポリマーが有する炭化水素の水素の少なくとも90モル%がフッ素で置換されていることを意味する。本発明は、0.3またはそれ以上の伝導パラメーター値(CPV)(本明細書の以下に定義する如き)を示す少なくとも1種の非プロトン溶媒が吸収されている高度にフッ素置換、好適には完全にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー膜(FLIEM)を含んで成る高度にフッ素置換、好適には完全にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー電解質膜(FLIPEM)を提供するものである。

本発明の目的で、本明細書で用いる用語「伝導率」は、具体的には、Y. Sone 他, J. Electrochem. Soc., 143, 1254(1996)による表題が“Proton Conductivity of Nafion® 117 As Measured by a Four-Electrode

AC Impedance Method”の論評に記述されているいわゆる4点探針(four-point probe)技術を用いて測定した時のイオン伝導率を指す。上記方法は記述されているように水性電解質膜に適用されている。本明細書に報告する測定値を得る目的で、その記述されている装置を乾燥窒素でパージ洗浄しておいた密封ブローブボックス内に位置させると言った修飾を上記方法に受けさせることで、いくらか起こり得る水への接触を最小限にした。上記方法に、また、その公開された方法で用いられた点探針を試験片の幅全体を横切る平行な線形探針に置き換えると言った修飾も受けさせた。

本発明のポリマーは、好適には、ペンダント型のリチウムスルホネート基を有するフルオローオレフィンホモポリマーもしくはコポリマーであり、このポリマーにカチオン交換を完全またはある程度受けさせる。

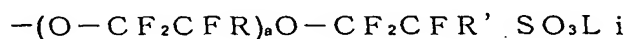
このペンダント基は好適にはフルオロアルコキシスルホネートのリチウム塩である。本明細書で用いる如き用語「コポリマー」はターポリマー類を包含する。

本発明の好適なポリマーは、非イオン性フルオローオレフィンモノマーと50モル%以下、好適には30モル%以下、最も好適には20モル%以下のイオン性フルオローオレフィン(フルオロアルコキシスルホネートのリチウム塩を含むペンダント基を有する)から作られたコポリマーである。適切な非イオン性フルオローオレフィン類にはテトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロ

ピレン、フッ化ビニル、フッ

化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）およびそれらの混合物が含まれる。適切なイオン性フルオロオレフィン類には、上記ポリマーに所望の側鎖を与え得る官能基を有する多様なフッ素置換ビニルエーテル類が含まれる。本発明に従うポリマーは、好適には、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルリチウムスルホネートから作られたコポリマーである。

本発明で用いるに好適なポリマー類は、TFEと50モル%以下の式



[式中、

RおよびR'は、独立して、F、Cl、または炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、a=0、1または2であるで表されるペンダント型基を有するパーフルオロビニルモノマーから作られたコポリマー類である。最も好適には、RがCF₃でR'がFでa=0または1である。好適なポリマー類には、例えば米国特許第3,282,875号そして米国特許第4,358,545号および4,940,525号（これらは引用することによって本明細書に組み入れられる）に開示されているポリマー類が含まれる。

本明細書の上で引用した文献に開示されているように、テトラフルオロエチレン（TFE）を完全フッ素置換ビニルエーテル



[ここで、「a」=0または1である]、即ちパーフルオロ（3-オキサー-4ペンテンスルホニルフルオリド）またはパーフルオロ（3,6

ージオキサー-4-メチルー-7-オクテンスルホニルフルオリド）の各々と一緒に共重合させた後、スルホニルフルオリド基に加水分解を受けさせてそれをスルホネート基に変化させ、そして所望形態に変換する必要がある場合には、それにリチウムイオン交換を受けさせることを通して、本発明の好適なポリマー類を生じさせる。

イオン交換ポリマー技術の分野では、イオン伝導単位 (ionically conducting units) の濃度をいわゆる当量重量 (equivalent weight) で表すことが行われている。グラム/当量 (g/eq) として表される当量重量は、1 当量のイオン官能性を与えるに必要なポリマーのグラム数を指し、これは滴定方法または分光測定方法で測定可能である。例えば Gary E. Wnek 他, "New Hydrocarbon Proton Exchange Membranes Based On Sulfonated Styrene-Ethylene/Butylene-Styrene Triblock Copolymers", Electrochemical Society Proceeding 95-23 巻, 247-250 頁に述べられている滴定方法を参照のこと。

本発明で用いるに好適なパーフルオロイオン交換ポリマーは、600 から 1500 g/当量の範囲の当量重量を有するとして特徴づけられ、900 から 1200 g/当量の当量重量が好適である。

他のものも同様で、当量重量が低いことは伝導率が高いことに相当する。この効果には 2 つの理由が存在する。1 つは、単に、ポリマー単位重量当たりのイオン性部位の濃度がより高いことにある。もう 1 つは、本発明の実施では膜の当量重量が低い、即ち結晶度が低いと膜が膜単位重量当たりを示す溶媒吸収能が当量重量が高い膜に比較して高いことを確認したことにある。

本発明で用いるに好適なパーフルオロイオン交換ポリマーでは、リチウム基がペンダント型金属カチオン交換基全体の 1 から 100%、好適には 100% を構成するようにする。リチウムカチオンへの変換が 100% 未満であると結果として有効当量重量がより高くなってしまふであろう。完全な加水分解を受けた酸交換形態からリチウム交換形態への変換が 100% 未満であると、高度に酸性の基 (H+) が残存し、このような酸性基は他の電池構成要素の分解をもたらしかつ活性水素が陽極の所で還元を受けて水素ガスが生じ、それによって、電気化学活性を示すリチウムイオンが電池から奪われてしまふ。

本発明の実施で完全フッ素置換イオン交換ポリマーを完全フッ素置換リチウムイオン交換ポリマーに変換する時、本技術分野で公知の如何なる加水分解方法も受け入れられ得る。未加水分解スルホンフルオライド ($-SO_2F$) 前駆体フ

フィルムをリチウムアイオノマーに変化させる時に用いるに満足される方法であることを確認した1つの方法は、

1. 未加水分解フィルムをビーカーに入れてそれをホットプレート (hot plate) の上に置き、
2. DMSO: 水 (1: 4) に入っている 1.0M の LiOH 溶液 (過剰量) に膜を完全に浸して $T = 60$ から 80°C に約 2 時間加熱し、
3. このようにして生じさせたリチウムアイオノマーをビーカーから取り出して蒸留水で濯ぐことで余分な苛性を除去し、
4. その膜を脱イオン水が入っているビーカーに入れて $T = 60$ から 80°C に 2 時間以上加熱し、
5. その膜を真空オーブンに入れて N_2 パージしながら $\sim 100^{\circ}\text{C}$ に加熱することで一晩乾燥させる、

ことを含む方法である。

DMSO が加水分解およびリチウム化段階で用いるに好適な溶媒であるが、またメタノールなどの如き他の溶媒を用いることも可能である。

加水分解度は、上記完全フッ素置換イオン交換ポリマーが有するペンダント型基の 1 から 100% の範囲であってもよく、100% の加水分解が好適である。

次に、この Li アイオノマーを本発明の非プロトン溶媒に好適には溶媒吸収平衡に到達するまで接触させる。本分野の技術者は、本明細書の以下に示すように、ポリマーを溶媒に接触させた後にポリマー内に含まれる溶媒の量は接触条件および溶媒/ポリマー相互作用の個々の特徴に依存するであろうことを理解するであろう。本明細書の以下に記述する具体的な態様で分かるであろうように、異なる膜/溶媒組み合わせを用いて本発明の目的を達成するには異なる接触条件を用いる必要がある。

溶媒の沸点は決定的ではないが、この溶媒は予想される使用条件下で液体のままであればならない。FLIEPM によって溶媒の凝固点が低下すると期待され、従って、Li イオンは溶媒の凝固点未満でもその系内で移動し得ると期待される。このように、少なくとも 30°C の沸点が好適であり、少なくとも 50°C の

沸点が最も好適である。上記電池を加圧する場合には、大気圧における沸点を越える温度も使用可能である。

本発明の好適なFLIEPEMが示す伝導率は本明細書で「伝導パラメーター値」と表示する値、即ち溶媒に関連したポリマーのパラメーターの関数を計算することによって高い度合の感度で予測可能であることを確認した。本発明の実施で用いるに適したポリマーと溶媒（溶媒の混合物を包含）の組み合わせは少なくとも0.3mS/cmの伝導パラメ

ーター値（CPV）を示すことを特徴とする。本発明の実施で1種類のみの溶媒を吸収させたFLIEPEMに関するCPVの値は式

$$CPV(mS/cm)=4.902 \cdot 10^{-5} \cdot ((W^3 \cdot D)/(\eta \cdot MW))^{0.965} \cdot [2.0092 - (0.0012 \cdot EW)]$$

[式中、 $W=100[(W_w-W_d)/W_d]$

ここで、 W_w は、膜の重量にこの膜が吸収した溶媒の重量を加えた重量であり、そして W_d は、溶媒を吸収する前の膜の重量である]

から測定可能であることを確認した。「D」は溶媒の密度（g/cc）であり、「 η 」は溶媒が室温で示す粘度（センチポイズ）であり、そして「MW」は、溶媒の分子量（g/モル）である。「EW」は、加水分解を受けた膜の当量重量（1当量当たりのグラム）である。D、 η およびMWは全部出版源から入手可能である。Wを当該膜に関して実験的に測定する。

本明細書の以下にTFEとパーフルオロ（3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオリド）から作られた当量重量が約1100g/eqのコポリマーに関して示す具体的な態様で得た実験データを当てはめることを通してCPVの式[当量重量に関する補正係数（括弧に示した）を伴わない]を決定した。本分野の技術者に明らかなように、全ての実験補正には固有の不確かさがある程度存在する。それにも拘らず、本発明の実施では、CPVが0.3またはそれ以上であることを特徴とする膜が本発明の目標である $>10^{-4}S/cm$ の伝導率を示す確率は90%であることを確認した。本分野の技術者は、更に、0.1mS/cmを越える伝導率を示すある種の膜はCPVが0.3mS/cm未満であることで特徴付けられるであろうことを認識するであろう。

本明細書で用いる如き用語「CPV」は、1種類のための非プロトン溶媒を吸収しているFLIEPEMおよび非プロトン溶媒の混合物を吸収しているFLIEPEMを包含する。溶媒が1種類のための膜に関するCPVの測定および溶媒が混合物である膜に関するCPVを測定で用いる異なる方法を本明細書に開示する。しかしながら、両方の場合とも、CPVは、膜と溶媒のパラメーターを基準にして予測した伝導率値であり、そして溶媒が1種類のための場合の膜および溶媒が混合物の場合の膜に関するCPVの有意さは本発明の目的で同じである。

図1に、本明細書の以下に本発明の具体的な態様で開示する実験データとCPVの式〔当量重量に関する補正（括弧に示した）を伴わない〕で限定される線の間隔をグラフで示す。

当量重量および／またはパーフルオロオレフィンフルオロアルコキシスルホネートモノマーが異なるLisulホネートアイオノマー類は、CPVに関する式の中の括弧内の係数で示すように、CPV式の中の溶媒パラメーターに対する伝導率に関して異なる関数依存を示す。当量重量に関する補正係数を実験的に測定した。

選択した膜が吸収する溶媒の重量は簡単な実験室の装置を用いて最小限の時間で容易に測定可能である。必要なのは単に膜の試験片の重量をそれを溶媒に接触させる前に測定した後、それを無水条件下で候補品である溶媒に室温から230℃、好適には室温から90℃の範囲の接触温度で10分から1000時間に及ぶ範囲の接触時間接触させ、そして最後にそれを溶媒浴から取り出して再び重量測定を行うことのみである。

FLIEPEMの伝導率はある程度であるが溶媒吸収%（重量）に依存し、溶媒およびFLIEPMが決まっている場合でも溶媒接触条件に

応じて吸収%（重量）がかなりの範囲に渡って変化する可能性があり、従って個々のFLIEPEMが達成する伝導率もかなりの範囲に渡って多様であり得ることは本分野の技術者に明らかであろう。本発明の実施で用いるに適切な溶媒および膜は、少なくともある浸漬条件下で0.1mS/cmを越える伝導率を与えるものである。ある種の溶媒の場合には、個々のFLIEPMが本発明の目標であ

る膜をもたらす条件（それと溶媒を接触させる条件）は狭い範囲のみであろう。他の場合には、幅広い範囲の溶媒接触条件に渡って本発明の目標が得られるであろう。

バッテリー設計技術ではしばしば溶媒の組み合わせの方が有利であることが認められている。リチウムバッテリーで用いるに適した溶媒候補品の伝導率の測定で本明細書の上に示した式を適用する場合に要求される溶媒パラメーターの測定を実施するのは時間を要するが妥当であると言っても溶媒組み合わせのスクリーニングに必要な全ての測定を実施するのは特に厄介である。しかしながら、混合物の伝導率を予測する方法（本明細書の以下に示す）に従うと、それを回避することができる。表1-5に、TFEとパーフルオロ（3，6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホンフルオライド）から作られたコポリマーから生じさせた1100g/eqのLiアイオノマーにおいて数種の溶媒組み合わせが示す計算CPV値が0.3を超えるものを示す。混合物に関しては、本明細書の以下に例示する特定の溶媒組み合わせに関して得た実際の実験データを当てはめることを通して式のパラメーターを得た。

溶媒の組み合わせに接触させたリチウムアイオノマーが示すCPVは下記の式

$$CPV^{mix}_{(mS/cm)} = 0.893 \left(\sum_i \sigma_i \right)^{1.2346}$$

から計算可能であることが本発明の実施で分かる。溶媒の体積比が1:1の2成分溶媒混合物を用いて上記式を実験的に決定した。CPV^{mix}は、ナフィオンの膨潤で用いた混合物中の溶媒各々が貢献する伝導率 σ_i の合計である。 σ_i を

$$\sigma_i = \frac{(\sigma_i^{meas} W\%^{mix} x_i \eta_i \epsilon_i^{max})}{W\%_i^{meas} \eta^{mix} \epsilon_i}$$

から決定し、ここで、 σ_i^{meas} は、上記混合物に含めたi番目の溶媒単独中で膨潤させた膜が示す測定伝導率値（mS/cm）であり、W%^{mix}は、上記溶媒混合物中で膜を膨潤させた時に該膜が吸収した溶媒の重量パーセントであり、これは式

$$W\%^{mix} = 0.06906 \left[\sum_i (x_i (\epsilon_i^{max})^{0.5} DN_i^2) \right]^{0.8934}$$

で計算される如き値であり、ここで、 x_i は、式

$$x_i = \frac{W\%_i^{meas} / MW_i}{\sum_j (W\%_j^{meas} / MW_j)}$$

〔式中、「 \sum 」全体に渡る合計は、上記混合物中の全溶媒成分全体に渡る合計であり、 ϵ および DN は、それぞれ、誘電率およびドナーナンバー (donor number) であり、 η は、上記溶媒混合物に含めた i 番目の成分が示す粘度 (センチポイズ) であり、 ϵ_i^{max} を用いて全誘電率の最大値を示す、即ち上記混合物に含めた各溶媒に関して誘電率の比較を行って最大値を選択する〕から決定する。

Gutmann(V. GutmannおよびE. Wychara, Inorg. Nucl. Chem. Letters,

2, 257(1966))が、ドナーナンバーを溶媒の塩基性の尺度として定義した。これは、ルイス酸である五塩化アンチモンと溶媒の反応の負のエンタルピーである。 $W\%_i^{meas}$ は、フィルムを i 番目の溶媒単独中で膨潤させた時に膜が示す測定吸収値 (重量) であり、 η^{mix} は、溶媒の混合物に関して計算した粘度値 (センチポイズ) であり、この計算を、下記の近似式

$$\eta^{mix} = \exp \left\{ \sum_i [x_i \ln(\eta_i)] \right\}$$

を用いて行い、ここで、「exp」は指数関数、即ち真数であり、 \sum は上記混合物に含めた全溶媒の全体に渡る合計を示し、そして \ln は自然対数関数である。

表 1
2成分溶解混合物物の計算伝導率[illegible]

表2 EC含有3成分沼煤湿合物の計算圧縮率

[illegible]

3

[illegible]

2.4

[illegible]

図5
DME含有3成分溶媒混合物の計算伝導率

溶媒#2	DMF	DMA	DMSO	NMP	MG	GBL	TEP	EC	PC	MF	THF	SULF	DMC	CAN	MA	DEC	DIOX	DEE	EA	DMSU
溶媒#1																				
DMF	1.66	1.97	2.17	1.54	1.80	1.25	1.40	3.78	2.36	1.57	1.54	1.63	1.51	1.53	1.54	1.56	1.55	1.60	1.50	1.53
DMA	1.97	2.37	2.54	1.86	2.23	1.38	1.70	4.16	2.81	2.15	2.08	1.94	2.03	1.97	2.09	2.12	2.10	2.21	2.02	2.08
DMSO	2.17	2.54	1.88	1.90	2.34	1.22	1.61	2.57	1.58	1.80	1.74	1.30	1.70	1.65	1.74	1.76	1.74	1.82	1.68	1.71
NMP	1.54	1.86	1.90	1.04	1.22	0.87	0.88	2.47	1.50	1.05	1.02	1.09	0.97	1.23	1.01	1.02	1.03	1.03	0.98	0.97
MG	1.80	2.23	2.34	1.22	0.55	0.96	0.41	2.87	1.73	0.55	0.53	1.28	0.49	1.58	0.53	0.54	0.56	0.54	0.51	0.76
GBL	1.25	1.38	1.22	0.87	0.96	0.36	0.59	0.81	0.45	0.45	0.45	0.32	0.41	0.41	0.43	0.46	0.49	0.42	0.42	0.39
TEP	1.40	1.70	1.61	0.98	0.41	0.59		1.46	0.85			0.64		0.81						0.38
EC	3.78	4.16	2.57	2.47	2.87	0.81	1.46	0.35		0.62	0.63	0.36	0.57	0.53	0.57	0.64	0.67	0.56	0.55	0.51
PC	2.36	2.61	1.58	1.50	1.73	0.45	0.85				0.31					0.31	0.33			
MF	1.57	2.15	1.80	1.05	0.55	0.45		0.62				0.31		0.40						
THF	1.54	2.08	1.74	1.02	0.53	0.45		0.63	0.31			0.32		0.40						
SULF	1.63	1.94	1.30	1.09	1.28	0.32	0.64	0.36		0.31	0.32					0.33	0.35			
DMC	1.51	2.03	1.70	0.97	0.49	0.41		0.57						0.37						
ACN	1.53	1.97	1.65	1.23	1.56	0.41	0.81	0.53		0.40	0.40		0.37		0.36	0.45	0.44	0.43	0.32	0.34
MA	1.54	2.09	1.74	1.01	0.53	0.43		0.57						0.36						
DEC	1.56	2.12	1.76	1.02	0.54	0.46		0.64	0.31			0.33		0.45						
DIOX	1.55	2.10	1.74	1.03	0.56	0.49		0.67	0.33			0.35		0.44						
DEE	1.60	2.21	1.82	1.03	0.54	0.42		0.56						0.43						
EA	1.50	2.02	1.68	0.98	0.51	0.42		0.55						0.32						
DMSU	1.53	2.08	1.71	0.97	0.76	0.39	0.38	0.51						0.34						

本発明の方法に、少なくとも、乾燥させたFLIEPMを1番目の溶媒もしくは溶媒混合物に接触させることを含む1番目の溶媒接触段階を含める。本発明の

方法のこの態様に1番目の溶媒接触段階のみを含める場合、上記1番目の溶媒もしくは溶媒混合物は本明細書に開示した如き本発明の溶媒でなければならない。本発明に方法のこの態様に2番目、即ち次の溶媒接触段階を含める場合、上記1番目の溶媒もしくは溶媒混合物は本発明の溶媒もしくは溶媒混合物であってもよい。或はなくてもよい。

本発明の方法の1つの態様では、1番目の溶媒接触段階で本発明の溶媒を用い、そして2番目の溶媒接触段階でそれ自身が本発明の溶媒であってもよい。或はなくてもよい。非プロトン溶媒を用い、それによって、膜内に溶媒混合物を生じさせる。

本発明の方法の好適な態様では、本発明の溶媒を1番目の溶媒接触段階で用いた後に2番目の溶媒接触段階を設けて、この2番目の接触段階で2番目の溶媒を用い、上記1番目の溶媒が上記アイオノマーの膨潤で示す効果の方を2番目の溶媒が示すそれよりも高くする。本発明を上記の如く実施すると達成される上記2番目の溶媒の吸収率および伝導率が1番目の溶媒と2番目の溶媒を単に1回のみの溶媒接触段階で一緒にすることで達成されるであろうそれらよりも高くなることを見い出した。

本発明の方法の代替態様では、少なくとも1つが本発明の溶媒である非プロトン溶媒の混合物を生じさせて、それに上記膜を1回の溶媒接触段階で接触させる。

本発明のさらなる態様では、本発明の方法の1番目の溶媒接触段階でメタノール（メタノールが特にリチウムアイオノマーにとって有効な膨

潤剤である）の如きプロトン溶媒を用いてリチウムアイオノマーを膨潤させる。このメタノールで膨潤させたアイオノマーを本発明の方法の2番目の溶媒接触段階において2番目の非プロトン溶媒に接触させると達成される2番目の溶媒の吸収率および伝導率が上記1番目の溶媒接触段階を省いた時に達成されるであろうそれらよりも高くなることを見い出した。このような態様では、1番目の溶媒の残渣が2番目、即ち次の溶媒接触段階後にいくらか残存することでそのようにして製造した膜から生じさせたリチウムバッテリーの寿命および性能が悪影響を受

ける可能性があると考えられることから、この態様はあまり好適ではない。

溶媒の混合物を用いる方がその溶媒の各々が利点を与えることからしばしば望ましい。例えば、1つの溶媒がバッテリーの使用条件下でそれにより高い安定性を与え得る一方でもう1つがより高いイオン伝導性を与える。この2つを一緒にすると、その結果として生じるポリマー電解質膜は、1つの溶媒が与えるであろう安定性よりも高い安定性を示しかつもう1つの溶媒が与えるであろう伝導率よりも高い伝導率を示す。ある場合には、本技術分野で知られるように、結果として得られる特性が単なる混合法則で予測されるよりも良好になる。

また、1番目の膨潤段階で本発明の溶媒ではないが上記ポリマーの強力な膨潤を引き起こす溶媒を用いた後に本発明の方法の2番目、即ち次の溶媒接触段階で本発明の非プロトン溶媒および非プロトン溶媒混合物を用いる時もある。この2番目、即ち次の膨潤段階に先行して行う1番目の膨潤段階を含める理由は、単に、結果として生じるポリマー電解質膜の伝導率が 10^{-4} S/cm を越えるようにすることにある。

本発明の実施で用いるに適した溶媒および溶媒組み合わせは数多く存

在する。本明細書の上に示したように、溶媒吸収量が鍵となる要因ではあるが、これが本発明の方法で製造する膜の伝導率を決定する唯一の要因ではない。ある種の溶媒では、上記膜と溶媒の接触を単に室温で約24時間またはそれ以内の時間行うのみで高い溶媒吸収平衡が達成されて本発明のFLIEPEMが生じ得る。他の溶媒を用いた場合には、溶媒を過剰量で用いて浸漬を行う必要があり、吸収平衡の達成に2週間またはそれ以上の長い期間要する可能性がある。ある場合には、要する浸漬時間を短くしようとする時、約60-90℃の高温で浸漬を行うのが有益であることを確認した。

具体的な溶媒接触手段も同様に使用する個々の溶媒および膜に依存するであろう。ある場合には単に上記膜を過剰量の溶媒に高温で数日または数週間に及ぶ時間浸漬することのみで本発明の目標を達成することができる。しかしながら、他の場合には、上記膜をこの膜が完全かつ迅速に吸収する量の溶媒に接触させて、この膜から分離する必要がある余分な溶媒が残らないようにする。

本発明の実施で用いるに適切な溶媒および溶媒混合物には、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメトキシエタン (DME)、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルスルホキサイド (DMSO)、ガンマーブチロラクトン (GBL)、N, N' -ジメチルプロピレン尿素 (DMPU)、1-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルアセトアミド (DMA)、N, N' -ジメチルブチルアミド (DMB)、トリエチルホスフェート (TEP)、N, N' -ジ-*n*-ブチルアセトアミド (DBA) およびそれらの混合物から成る群から選択されるか、或はDME、EC、GBL、ジメチルカーボネート (DMC) およびアクリロニトリル (ACN) から成る群から選択される溶媒とPCの混合物であるか、或はDME、GBL、DMSO、ジエトキシエタン (DEE) およびDMCから成る群から選択される溶媒とECの混合物であるか、或はDME、DMSO、GBL、DMFおよびDMAから成る群から選択される溶媒とNMPの混合物であるか、或はDEEまたはDMEとGBLの混合物であるか、或はジエチルカーボネート (DEC)、DMCおよびPCから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物であるか、或はDMA、DMSO、NMP、メチルグリコレート (MG)、GBL、TEP、EC、DME、PC、蟻酸メチル (MF)、テトラヒドロフラン (THF)、スルホラン (SULF)、DMC、ACN、酢酸メチル (MA)、DEC、1, 3-ジオキソラン (DIOX)、DEE、アクリル酸エチル (EA) およびジメチルスルファイト (DMSU) から成る群から選択される溶媒とDMFの混合物であるか、或はDMSO、NMP、MG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMAの混合物であるか、或はNMP、MG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMSOの混合物であるか、或はMG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とNMPの混合物で

あるか、或はGBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DE

C, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とMGの混合物であるか、或はTEP, EC, DME, PC, MF, THF, ACN, MA, DEC, DIOXおよびEAから成る群から選択される溶媒とGBLの混合物であるか、或はEC, PC, SULF, ACNおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とTEPの混合物であるか、或はECとDMEの混合物であるか、或はACNもしくはDMSUのいずれかとDMEの混合物であるか、或はDMA, DMSO, NMP, MG, GBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMFの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EA, DMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとMGの混合物であるか、或はTEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る

群から選択される溶媒とECとGBLの混合物であるか、或はDME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとTEPの混合物である

か、或はMF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物であるか、或はDECもしくはDIOXのいずれかとECとMFの混合物であるか、或はDECもしくはDIOXのいずれかとECとTHFの混合物であるか、或はECとDMCとDIOXの混合物であるか、或はECとDECとDIOXの混合物であるか、或はDMA, DMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとDMFの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとMGの混合物であるか、或はTEP, EC, DME, MF, THF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとGBLの混合物であるか、或はEC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとTEPの混合物であるか、或はTHF, DECおよびDIOXから成る群から選択される溶媒とPCとDMEの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される

る群から選択される溶媒とPCとMGの混合物であるか、或はTEP, EC, DME, MF, THF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとGBLの混合物であるか、或はEC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとTEPの混合物であるか、或はTHF, DECおよびDIOXから成る群から選択される溶媒とPCとDMEの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される

溶媒とDMCとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとMGの混合物であるか、或はTEP, EC, DME, PC, MF, THF, ACN, MA, DEC, DIOXおよびEAから成る群から選択される溶媒とDMCとGBLの混合物であるか、或はEC, PC, SULFおよびACNから成る群から選択される溶媒とDMCとTEPの混合物であるか、或はDMEもしくはDIOXのいずれか

とDMCとECの混合物であるか、或はDMCとDMEとACNの混合物であるか、或はDMA, DMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMFの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとMGの混合物であるか、或はTE

P, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとGBLの混合物であるか、或はEC, PC, SULF, ACNおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとTEPの混合物であるか、或はTHF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとECの混合物であるか、或はTHF, DEC, DIOXから成る群から

選択される溶媒とDMEとPCの混合物であるか、或はSULFもしくはACNのいずれかとDMEとMFの混合物であるか、或はSULFもしくはACNのいずれかとDMEとTHFの混合物であるか、或はDECもしくはDIOXのいずれかとDMEとSULFの混合物であるか、或はDMEとDMCとACNの混合物であるか、或はMA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとACNの混合物である溶媒が含まれる。

本発明の実施で用いるに好適な溶媒もしくは溶媒混合物には、DMF, DME, EC, PC, DMSO, GBL, DMPU, NMP, DMA, DMB, TEP, DBAおよびそれらの混合物、またはDME, EC, GBL, DMCおよびACNから成る群から選択される溶媒とPCの混合物、またはDME, GBL, DMSO, DEEおよびDMCから成る群から選択される溶媒とECの混合物、またはDME, DMSO, GBL, DMFおよびDMAから成る群から選択される溶媒とNMPの混合物、またはDEEもしくはDMEとGBLの混合物、またはDEC, DMCおよびPCから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物から成る群が含まれる。

より好適な溶媒にはDMSO, DMF, PC, EC, NMP, GBLおよびそれらの混合物、そしてそれらとDMC, DMEおよびDECから成る群から選択される少なくとも1つの溶媒の混合物が含まれる。

本発明の実施で用いるに最も好適なものは、ECとDMCの混合物、そしてそれらとGBL, PC, DEC, DMSOおよびDMEから成る群から選択される少なくとも1種の追加的溶媒の混合物である。

本発明で用いるに適した溶媒の必ずしも全部が同様に全ての可能なり

チウムバッテリー構成配置に十分に適合するわけではない。上記電解質をリチウムバッテリーで実際に用いる場合、それは伝導性を示す必要があるばかりでなく、また電気化学環境（この環境内で上記電解質を操作する）に安定性を示す必要がある。このような電気化学操作環境は主として電極材料の選択によって決定される。Tarascon他「0から5V電圧の範囲に渡って安定で $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /炭素 Li -イオン電池に匹敵する新規な電解質膜組成物」、Solid St. Ionics、69、293（1994）に記述されているように、個々の溶媒が個々の電解質に対して示す安定性は、理論で予測不可能な溶媒分解過程の動力学に依存する。このように、個別の方式で電解質を提案された操作環境内で試験することを通して個々の任意選択の溶媒を個々のリチウムバッテリー構造配置で用いることに関する適切性を決定する必要がある。本明細書の以下に記述する具体的な態様で用いる数多くの溶媒は、幅広い範囲のリチウムバッテリー作動環境下で良好な安定性を示すことが本技術分野で知られている溶媒である。

本発明のFLIEPEMに特別な形状を持たせる必要は全くなく、公知手段を用いて如何なる所望幾何形態にも成形可能である。しかしながら、平らな膜フィルムの形態が好適である。フィルムの厚みを厚くすればするほど所望レベルの伝導率の達成に要する時間が長くなる。5から200マイクロメートルの厚みが好適であり、厚みが50マイクロメートルまたはそれ以下のフィルムが最も好適である。

平らなフィルムの形態は、便利に、未加水分解形態の膜を押出し加工溶融流し込み成形（extrusion melt casting）した後に本明細書の上に記述した如き加水分解処理を行うことを通して

達成可能である。

別法として、溶液流し込み成形（solution casting）で平らなリチウムアイオノマー膜を製造することも可能である。この方法の1つの態様では、最初に未加水分解ポリマーに加水分解を受けさせてカリウムアイオノマー

を生じさせた後、イオン交換を受けさせて酸形態にし、そして次にそれをメタノール、エタノール、プロパノールまたはブタノール（プロパノールが好適である）などの如きアルコールと水の混合物に高温で溶解させる。そのような完全フッ素置換イオン交換樹脂の液状分散液が米国特許第4,453,991号に開示されている。次に、この溶液または分散液形態の酸性ポリマーにLiOHを用いたイオン交換を受けさせることでリチウムアイオノマーを生じさせる。流し込み成形すべき膜の強度を高める目的で、この溶液に入っている水およびプロパノールを高沸点の液体、例えば1-ブタノールなどに置き換えることも可能である〔ロータリーエバポレーション（rotary evaporation）を用いて〕。上記分散液または溶液の粘度を高める目的で溶媒をいくらか追い出すか或は他の材料を添加することを通して上記分散液に入っている固体含有量を高くする。その結果として生じたペーストをドクターブレード（doctor blade）で基質、例えばデュポン（DuPont）から入手可能なテフロン（Teflon）（商標）PFAなどに付着させる。次に、このようにして付着させた膜を乾燥させた後、剥がす。本技術分野で知られる他の溶液および分散液コーティング技術も同様に有効である。

本発明の上記溶液／分散液方法の別の態様では、上記FLIEPMを低沸点のアルコール、例えばメタノールなどに入っている分散液の状態

にする。この分散液に高沸点の溶媒、例えばECとPCの混合物などを加える。その結果として生じた分散液を基質の上に流し込む。メタノールを優先的に蒸発させると、所望の溶媒を既に吸収しているフィルムが残る。次に、その結果として生じたフィルムを加熱して融合させる。溶媒に浸漬する追加的段階を行う必要はない。

本発明は、更にその上、電極活性材料の粒子と本発明の高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマーと本発明の少なくとも1種の非プロトン溶媒を含んで成る多孔質電解質も提供する。有用な電極活性材料の例には、これらに限定するものでないが、炭素（グラファイト形態またはコークス形態）、窒化金属リチウム、例えば $\text{Li}_{26}\text{C}_{0.4}\text{N}$ 、錫酸化物、遷移金属酸化物、例えばLi

Mn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 および有機硫黄化合物が含まれる。完成した電極中のリチウムアイオノマーの体積分率を好適には4から40%の範囲にする。

この電極製造方法の1つの態様では、本発明の高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマーが極性プロトン溶媒、例えば水、アルコールまたは水とアルコールの混合物、好適には非プロトン溶媒、最も好適にはプロピレンカーボネートとアルコールの混合物に入っている分散液または溶液を用い、この分散液に前以て電極活性材料を好適には粉末の形態で添加しておきそしてまたこの分散液に好適には任意の可塑剤および任意の電子伝導性粒子を添加しておくことで、コーティングペースト (coating paste) を生じさせる。このコーティングペーストを用いてフィルムを基質上に付着させた後、溶媒を蒸発させる。次に、好適には180-200℃の範囲の温度の熱および/または圧力をかけることで上記フィルムを融合させる。その時点で、その結果

として生じた電極はFLIEPMへの積層で用いるに適切な形態である。次に、この融合させた電極フィルムに本発明の少なくとも1種の非プロトン溶媒を吸収させることで本発明の電極を生じさせる。ペーストを用いてフィルムを基質上に付着させる技術で知られる如何なる方法も使用可能である。このような公知方法はとりわけドクターブレードコーティング、リバースロール (reverse roll) コーティング、スロットダイス (slot-die) コーティングおよび押出し加工である。

本発明の電極を製造する方法の別の態様では、ペンダント型のスルホニルフルオライド基を有する高度にフッ素置換されているポリマーがパーフルオロカーボン溶媒、例えば3M Company (ミネアポリス、MN) から入手可能なF4C40などに入っている分散液または溶液、任意に可塑剤、任意に電子伝導性粒子および電極活性材料を用いてコーティングペーストを生じさせ、本明細書の上に記述した如き本技術分野で公知の手段を用いて上記コーティングペーストからフィルムを生じさせ、溶媒を蒸発させ、そしてこのスルホニルフルオライド形態のポリマーに例えば LiOH を用いた加水分解を受けさせることでリチウム形態

にする。

好適な態様では、本明細書の上に記述した電極とFLIEPEMの積層を約180℃（この温度にすると電極層が融合し得ると同時にバッテリーが生じ得る）の温度で圧力をかけることを通して行うことを含む方法を用いて、バッテリーを生じさせる。

以下に示す具体的な態様で本発明のさらなる説明を行う。

実施例

以下に示す具体的な態様および比較実施例では、本明細書の上に記述した4点探針技術を用いて伝導率を測定した。溶媒吸収重量%（W%）の測定を実験室の精度が0.001グラムのモデルPM400（Mettler Instrument Corporation、Hightstown NJ）秤を用いて下記の如く行った：膜の乾燥重量(W_d)を測定した。膜を溶媒に接触させた後の膜「湿潤」重量(W_w)の測定を、最初に膜を溶媒から取り出した後にペーパータオルを用いてそれを拭き取ることで表面に存在する余分な溶媒を除去して乾燥させた後に行った。全ての重量測定を窒素フラッシュ（flush）を伴うドライボックス内で行った。溶媒吸収重量（weight uptake of solvent）を下記の如く定義した：

$$W\% = 100 \cdot (W_w - W_d) / (W_d)$$

比較実施例1

TFEとパーフルオロ（3，6-ジオキサー-4-メチル-7-オクテンスルホンフルオライド）から作られた980g/当量のコポリマーを厚みが127μmのフィルムに熔融流し込み成形し、このフィルムをKOHが16%とDMSOが20%とH₂Oが64%入っている溶液に80℃で2-4時間浸漬した後、水で濯ぐことを通して、それに加水分解を受けさせてカリウムアイオノマーを生じさせた。次に、このようにして生じさせたカリウムアイオノマーを5%の硝酸水溶液に入れて室温で約48時間処理することを通して、それを酸形態に変化させた。次に、この酸性ポリマーをH₂OとMeOHの混合物に入っている6.2MのLiOH溶液（水が68体積%入っている）（過剰量）に入れて85℃で約3

5分間処理することを通してそれをリチウムアイオノマーに変化

させた後、一晩かけて冷却し、そして真空オープンに入れて110℃で約64時間乾燥させた。

1. 1cm x 2cmの試験片をプロピレンカーボネート（直径が約10cmで深さが1.25cmのペトリ皿の体積の約1/3を占める）に浸漬し、このペトリ皿に蓋をした。この試験片を約22℃の室温で48時間浸漬した後、溶媒を除去した。タッピング（tapping）で表面の溶媒を除去した後、本明細書の上に記述した4点探針技術を用いて測定した測定伝導率は、 $3.4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

比較実施例2

材料および手順は溶媒をジメトキシエタンにした以外は比較実施例1と同じであった。膜の浸漬を3.7時間行った。伝導率は $1.7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

実施例1

材料および手順は溶媒をプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの50/50体積混合物にした以外は比較実施例1と同じであった。膜の浸漬を48時間行った。伝導率は $3.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。
溶媒吸収重量は57%であった。

比較実施例3

膜が1268g/当量で膜の厚みを178mmにした以外は比較実施例1の手順を繰り返した。膜の浸漬を48時間行った。伝導率は $5.6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。

比較実施例4

溶媒をジメトキシエタンにした以外は比較実施例3の材料および手順を繰り返した。膜の浸漬を3.8時間行った。伝導率は $2.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

比較実施例5

溶媒をプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの50/50体積混合物にした以外は比較実施例3の材料および手順を繰り返した。膜の浸漬を48時間行った。伝導率は $7.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

実施例2および比較実施例6

比較実施例1の材料および手順を用いて、膜試験片を室温のプロピレンカーボネートに45.3時間浸漬した。次に、この試験片を浸漬した状態で60℃に加熱して約1.5時間保持した。これを更に90℃に加熱して更に30分間保持した後、ベンチ(bench)上で徐々に室温にまで冷却した。

2番目の試験片を室温のグリセリンカーボネートに44.8時間浸漬した。次に、この試験片を浸漬した状態で60℃に加熱して約1.5時間保持した。これを更に90℃に加熱して更に30分間保持した後、ベンチ上で徐々に室温にまで冷却した。結果は表6および7に示す通りである。

表6

プロピレンカーボネート、実施例2

時間 (時)	温度 (℃)	伝導率 (S/cm)	吸収重量%
45.3	23	7.3×10^{-6}	39
48.8	60	6.2×10^{-5}	73
69.7	90	3.0×10^{-4}	132

表7

グリセリンカーボネート、比較実施例6

時間 (時)	温度 (℃)	伝導率 (S/cm)
44.8	23	3.6×10^{-6}
48.2	60	3.4×10^{-6}
70.4	90	9.2×10^{-6}

実施例3-3.5および比較実施例7および8

これらの実施例では、デュポンから入手可能な約1100 g/eqのナフィオ

ン（商標）117の3" x 3" 試験片、即ちTFEとパーフルオロ（3，6-ジ
オキサー-4-メチルー7-オクテンスルホンフルオライド）から作られたコポ
リマーを熔融流し込み成形することで生じさせた厚みが約180 μ mの平らな膜
に酸加水分解を受けさせた試験片を、水とDMSO [HPLCグレード、Bur
dick & Jackson (Muskegon, MI)] の1:1体積混合
物に入っている1.0モル規定のLiOH [98%、EM Science (G
ibbstown, NJ)]（過剰量）に $T=60^{\circ}\text{C}$ で2時間接触させることを
通して、それをリチウムアイオノマーに変化させた後、この膜を $T=80^{\circ}\text{C}$ の蒸
留水に入れて2時間洗浄し、そして循環窒素オーブン [Electric Ho
tpack Company, Inc. (フィラデルフィア、PA) のモデル6
33] に入れて 100°C で96時間乾燥させた。

この乾燥させた膜をこれがまだ温かい間に密封容器に移して、それをブローブ
ボックス（これには乾燥窒素が正圧で供給されている）に移し、

その中で上記膜を密封容器から取り出して室温にした。次に、この膜を本明細書
の以下に示す如き溶媒に浸漬する目的で上記膜を大きさが1.0 cm x 1.5 c
mの数枚の断片に切断した。

比較実施例7

膜サンプルを密封ガラスびん内で過剰量のプロトン溶媒、即ちN-メチルホル
ムアミド（99.8%、Alfa Aesar, Ward Hill, MA）に
室温で2時間浸漬した。この膜を上記N-メチルホルムアミド浴から取り出して
、ペーパータオルで拭き取ることで余分な溶媒を除去した後、この上に記述した
4点探針試験を用いた試験を行った。この上に記述した方法で溶媒吸収率を測定
した。溶媒吸収率は137.5%であった。伝導率は $4.60 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$
であった。

比較実施例8

比較実施例7で得た膜（まだ溶媒に入っている）を、次に、ホットプレート（
PMC 730 Series、Dataplate Digital Hot
Plate）を用いて 60°C に加熱して120分間保持した後、この膜が入っ

ている溶媒浴を上記ホットプレートから取り外して約2時間かけて冷却した。この膜を上記N-メチルホルムアミド浴から取り出して、ペーパータオルで拭き取ることで余分な溶媒を除去した後、この上に記述した4点探針試験を用いた試験を行った。この上に記述した方法で溶媒吸収率を測定した。溶媒吸収率は283.9%であった。伝導率は $4.66 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例3

溶媒をジメチルホルムアミド（ACSグレード、99.8%、Alfa Aesar、Ward Hill、MA）にする以外は比較実施例

7の方法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は125.5%で伝導率は $3.47 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例4

溶媒をジメトキシエタン（98%、Aldrich Chemical Co., Inc.、Milwaukee、WI）にする以外は比較実施例7の方法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は25.9%で伝導率は $2.24 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例5

溶媒をプロピレンカーボネート（99）とジメトキシエタンの1:1体積混合物にしそして膜を上記溶媒に入れて室温で5時間放置する以外は比較実施例7の方法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は56.5%で伝導率は $2.57 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例6

溶媒をプロピレンカーボネートとエチレンカーボネート（98%、Aldrich Chemical Co., Inc.、Milwaukee、WI）の1:1体積混合物にしそして膜サンプルを上記溶媒に入れて室温で7日間放置する以外は比較実施例7の方法に従って膜を処理した。この期間の後、比較実施例8に記述した方法に従って熱処理を実施した。溶媒吸収率は85.5%で伝導率は $1.34 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例7

溶媒をジメチルスルホキサイド（ACSグレード、99.9+%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA）にしそして膜を上記溶媒に入れて室温で24時間放置する以外は比較実施例7の方法に従っ

て膜を処理した。溶媒吸収率は135.6%で伝導率は $1.52 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例8

溶媒をガンマーブチロラクトン（99）にしそして膜を上記溶媒に入れて室温で24時間放置する以外は比較実施例7の方法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は88.3%で伝導率は $4.75 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例9

溶媒をN, N'-ジメチルプロピレン尿素（98%, Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI）にしそして膜を上記溶媒に入れて室温で24時間放置する以外は比較実施例7の方法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は230.4%で伝導率は $5.77 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例10

比較実施例7の方法に従って元のN-メチルホルムアミド溶媒を添加した後、これに等量のプロピレンカーボネート（ACSグレード、99.8+%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA）を添加することを通して、膜を処理した。室温で24時間後の溶媒吸収率は278.6%で伝導率は $3.44 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例11

溶媒をエチレンカーボネートとジエチルカーボネート（99%, Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI）の1:1体積混合物にする以外は比較実施例7の方法に従って膜を処理した。12日間後、ジメトキシエタンを3種類の溶媒の溶液

全体組成が1:1:1体積になるような量で加えた。室温で24時間後の溶媒吸

収率は39.0%で伝導率は $1.39 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例12

実施例11の様式で調製した $1.0 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ の膜サンプルを初期の溶媒をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの1:1体積混合物にする以外は実施例11に記述した方法に従って処理した。溶媒吸収率は69.1%で伝導率は $3.12 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例13

初期溶媒をジメトキシエタンにしそして32日後それにジメチルカーボネート(99%、Alfa Aesar、Ward Hill、MA)とプロピレンカーボネートの1:1混合物を最終組成が1:1:1体積になるように加える以外は実施例11の方法に従って膜を処理した。24時間後、比較実施例8に記述した手順に従って膜を加熱した。溶媒吸収率は46.6%で伝導率は $1.12 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例14

溶媒を1-メチル-2-ピロリドン(99.5%、Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI)にしそして膜を上記溶媒に入れて室温で24時間放置する以外は比較実施例7の方法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は134.3%で伝導率は $1.25 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例15

溶媒を1-メチル-2-ピロリドンとジメチルスルホキサイドの1:1体積混合物にする以外は実施例14の様式で膜を処理した。溶媒吸収

率は132.2%で伝導率は $1.52 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例16

溶媒を1-メチル-2-ピロリドンとジメトキシエタンの1:1体積混合物にする以外は実施例14の様式で膜を処理した。溶媒吸収率は100.0%で伝導率は $1.35 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例17

溶媒を1-メチル-2-ピロリドンとガンマーブチロラク톤の1:1体積混合物にする以外は実施例14の様式で膜を処理した。溶媒吸収率は86.5%で伝導率は $1.18 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例18

溶媒を1-メチル-2-ピロリドンとジメチルホルムアミドの1:1体積混合物にする以外は実施例14の様式で膜を処理した。溶媒吸収率は136.5%で伝導率は $2.07 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例19

溶媒をプロピレンカーボネートとガンマーブチロラク톤の1:1体積混合物にする以外は実施例14の様式で膜を処理した。溶媒吸収率は86.5%で伝導率は $3.39 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例20

溶媒をプロピレンカーボネートとジメチルホルムアミドの1:1体積混合物にする以外は実施例14の様式で膜を処理した。溶媒吸収率は129.4%で伝導率は $2.59 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例21

溶媒をジメトキシエタンとエチレンカーボネートの1:1体積混合物にしそして膜を上記溶媒に入れて室温で24時間放置する以外は比較実

施例7の方法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は64.1%で伝導率は $4.23 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例22

溶媒をガンマーブチロラク톤とエチレンカーボネートの1:1体積混合物にしそして膜を上記溶媒に入れて室温で24時間放置する以外は比較実施例7の方法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は81.2%で伝導率は $3.11 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例23

溶媒をジメチルスルホキサイドとエチレンカーボネートの1:1体積混合物にしそして膜を上記溶媒に入れて室温で24時間放置する以外は比較実施例7の方

法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は122.0%で伝導率は $1.53 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例2.4

溶媒をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの1:1:1体積混合物にしそして膜を上記溶媒に入れて室温で3時間放置する以外は比較実施例7の方法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は40.1%で伝導率は $1.57 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例2.5

溶媒をガンマーブチロラクトンとジエトキシエタン(98%、Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI)の1:1体積混合物にしそして膜を上記溶媒に入れて室温で24時間放置する以外は比較実施例7の方法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は56.2%で伝導率は $1.34 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例2.6

溶媒をエチレンカーボネートとジエトキシエタンの1:1体積混合物にしそして膜を上記溶媒に入れて室温で24時間放置する以外は比較実施例7の方法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は75.0%で伝導率は $1.65 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例2.7

溶媒をジメチルアセトアミド(99.5+%、Alfa Aesar, Ward Hill, MA)にする以外は比較実施例7の方法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は166.7%で伝導率は $3.05 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例2.8

実施例2.7の膜を引き続いてジメチルアセトアミドに4日間浸漬した後、この時点でN-メチルピロリドンで溶媒の全体組成が1:1体積になるような量で加えた。更に24時間後の溶媒吸収率は89.4%で伝導率は $1.16 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例2.9

溶媒をN, N'-ジメチルブチルアミド (98%, Lancaster Synthesis Inc., Windham, NH) にする以外は比較実施例7の方法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は123.8%で伝導率は $5.48 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例3.0

溶媒をN, N'-ジ-n-ブチルアセトアミド (98%, Lancaster Synthesis Inc., Windham, NH) にしそして膜を上記溶媒に入れて室温で16日間放置する以外は比較実施例7の方法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は243.7%で伝導率

は $1.41 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例3.1

溶媒をトリエチルホスフェート (99+%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA) にする以外は比較実施例7の方法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は154.4%で伝導率は $3.45 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例3.2

比較実施例7の様式で調製した $1.0 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ の膜サンプルを、溶媒をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの1:1体積混合物にしそして40マイクロリットルの溶媒をマイクロピペットでフィルムの表面に落下させることで上記溶媒を膜に添加する以外は比較実施例7に記述した方法に従って処理した。15分後に測定した測定イオン伝導率は $1.00 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例3.3

溶媒をプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの1:1体積混合物にしそして膜を上記溶媒に入れて室温で9日間放置する以外は比較実施例7の方法に従って膜を処理した。溶媒吸収率は28.8%で伝導率は $1.32 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例3.4

溶媒をプロピレンカーボネートとアセトニトリル (99.8%, Aldric

h Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI) の1 : 1 体積混合物にする以外は実施例33の様式で膜を処理した。溶媒吸収率は30.4%で伝導率は $1.19 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例3.5

TFEとパーフルオロ(3-オキサー-4ペンテンスルホニルフルオリド)から作られたコポリマーから生じさせた厚みが $92 \mu\text{m}$ で 805 g/eq の平らな膜の1" x 1" サンプルを水とメタノール[試薬グレード、EM Science (Gibbstown, NJ)]の1 : 1体積混合物に入っている飽和LiOH[EM Science (Gibbstown, NJ)]溶液に $T=85^\circ\text{C}$ で6時間接触させた後、この膜を1 : 1の水 : メタノール溶液に室温で一晩浸漬し、そして次に新鮮な1 : 1の水 : メタノール溶液に入れて $T=60^\circ\text{C}$ に4時間加熱した。この後、この膜を循環窒素オーブン[Electric Hotpack Company, Inc. (フィラデルフィア、PA)のモデル633]に入れて 100°C で96時間乾燥させた。

この乾燥させた膜をこれがまだ温かい間に密封容器に移して、それをブロープボックス(これには乾燥窒素が正圧で供給されている)に移し、その中で上記膜を密封容器から取り出して室温にした。次に、この膜を大きさが $1.0 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ の数枚の断片に切断した。

次に、冷却した $1.0 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ の膜サンプルを密封ガラスびん内で過剰量のプロピレンカーボネートに室温で3時間浸漬した。この膜を上記プロピレンカーボネート浴から取り出して、ペーパータオルで拭き取ることで余分な溶媒を除去した後、この上に記述した4点探針試験を用いた試験を行った。この上に記述した方法で溶媒吸収率を測定した。溶媒吸収率は580.8%であった。溶媒吸収率は非常に高かったが、ゲルは生じず、上記膜はその構造的な一体性を保持していた。伝導率は $4.57 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例3.6

実施例3.5の様式で調製した膜サンプルを、溶媒をジメトキシエタンにする以

外は実施例35に記述した方法に従って処理した。溶媒吸収率は63.6%で伝導率は $1.71 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例3.7

実施例35の様式で調製した膜サンプルを、溶媒をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの1:1:1体積混合物にする以外は実施例35に記述した方法に従って処理した。溶媒吸収率は553.8%であった。溶媒吸収率は非常に高かったが、ゲルは生じず、上記膜はその構造的な一体性を保持していた。伝導率は $6.81 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例3.8

TFEとパーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホンフルオリド)から作られた 750 g/eq のコポリマーから生じさせた厚みが $112 \mu\text{m}$ で $1" \times 1"$ の平らなフィルムサンプルを水とメタノール[試薬グレード、EM Science (Gibbstown, NJ)]の1:1体積混合物に入っている飽和LiOH[EM Science (Gibbstown, NJ)]溶液に $T=85^\circ\text{C}$ で6時間接触させた後、この膜を1:1の水:メタノール溶液に室温で一晩浸漬し、そして次に新鮮な1:1の水:メタノール溶液に入れて $T=60^\circ\text{C}$ に4時間加熱した。この後、この膜を循環窒素オーブン[Electric Hotpack Company, Inc. (フィラデルフィア、PA)のモデル633]に入れて 100°C で96時間乾燥させた。

この乾燥させた膜をこれがまだ温かい間に密封容器に移して、それをブローボックス(これには乾燥窒素が正圧で供給されている)に移し、その中で上記膜を密封容器から取り出して室温にした。次に、この膜を大きさが $1.0 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ の数枚の断片に切断した。

次に、冷却した $1.0 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ の膜サンプルを密封ガラスびん内で過剰量のプロピレンカーボネートに室温で3時間浸漬した。この膜を上記N-メチルホルムアミド浴から取り出して、ペーパータオルで拭き取ることで余分な溶媒を除去した後、この上に記述した4点探針試験を用いた試験を行った。この上に記述した方法で溶媒吸収率を測定した。溶媒吸収率は175.8%であった。伝

導率は $2.70 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 3.9

実施例 3.8 の様式で調製した膜サンプルを、溶媒をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの 1 : 1 体積混合物にする以外は実施例 3.8 に記述した方法に従って処理した。溶媒吸収率は 176.5 % で伝導率は $3.40 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 4.0

実施例 3.8 の様式で調製した膜サンプルを、溶媒をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの 1 : 1 : 1 体積混合物にする以外は実施例 3.8 に記述した方法に従って処理した。溶媒吸収率は 145.5 % で伝導率は $7.47 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 4.1

TFE と パーフルオロ (3, 6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホンフルオライド) から作られた 834 g/eq のコポリマー

から生じさせた厚みが $125 \mu\text{m}$ で 1" x 1" の平らなフィルムサンプルを水が 86 % で DMSO [GR グレード、EM Science (Gibbstown, NJ)] が 14 % の混合物に入っている 2.0 モル規定の LiOH [9.8 %、Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI] (過剰量) に $T = 80^\circ\text{C}$ で 4.75 時間接触させた後、この膜を $T = 80^\circ\text{C}$ の蒸留水に 30 分間入れることを 3 回行うことで洗浄し、そして循環窒素オーブン [Electric Hotpack Company, Inc. (フィラデルフィア、PA) のモデル 633] に入れて 100°C で 96 時間乾燥させた。

この乾燥させた膜をこれがまだ温かい間に密封容器に移して、それをブローボックス (これには乾燥窒素が正圧で供給されている) に移し、その中で上記膜を密封容器から取り出して室温にした。次に、この膜を大きさが $1.0 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ の数枚の断片に切断した。

次に、冷却した $1.0 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ の膜サンプルを密封ガラスびん内で過剰量のプロピレンカーボネートに室温で 24 時間浸漬した。この膜を上記プロピ

レンカーボネート浴から取り出して、ペーパータオルで拭き取ることで余分な溶媒を除去した後、この上に記述した4点探針試験を用いた試験を行った。この上に記述した方法で溶媒吸収率を測定した。溶媒吸収率は187.1%であった。伝導率は $2.76 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例4.2

実施例4.1の様式で調製した膜サンプルを、溶媒をガンマーブチロラクトンにする以外は実施例4.1に記述した方法に従って処理した。溶媒吸収率は184.4%で伝導率は $7.30 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例4.3

実施例4.1の様式で調製した膜サンプルを、溶媒をジメチルスルホキシドにする以外は実施例4.1に記述した方法に従って処理した。溶媒吸収率は386.1%で伝導率は $1.65 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例4.4

TFEと17.8モル%のパーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオリド)と9.6モル%のパーフルオロメチルビニルエーテルから作られたターポリマー[Connolly他の米国特許第3,282,875号に記述されている方法に従って合成]の2" x 2" サンプルを水が86%でDMSO[GRグレード、EM Science(Gibbstown、NJ)]が14%の混合物に入っている2.0モル規定のLiOH[98%、Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI](過剰量)に $T=80^{\circ}\text{C}$ で4.75時間接触させた後、この膜を $T=80^{\circ}\text{C}$ の蒸留水に30分間入れることを3回行うことで洗浄し、そして循環窒素オーブン[Electric Hotpack Company, Inc. (フィラデルフィア、PA)のモデル633]に入れて 100°C で96時間乾燥させた。

この乾燥させた膜をこれがまだ温かい間に密封容器に移して、それをブローボックス(これには乾燥窒素が正圧で供給されている)に移し、その中で上記膜を密封容器から取り出して室温にした。次に、この膜を大きさが $1.0 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ の数枚の断片に切断した。

次に、冷却した厚みが $175\mu\text{m}$ で $1.0\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ の膜サンプルを密封ガラスびん内で過剰量のプロピレンカーボネートに室温で2

4時間浸漬した。この膜を上記プロピレンカーボネート浴から取り出して、ペーパータオルで拭き取ることで余分な溶媒を除去した後、この上に記述した4点探針試験を用いた試験を行った。この上に記述した方法で溶媒吸収率を測定した。溶媒吸収率は 146.9% であった。伝導率は $3.11 \times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ であった。

実施例4.5

実施例4.4の様式で調製した膜サンプルを、溶媒をガンマーブチロラクトンにする以外は実施例4.4に記述した方法に従って処理した。溶媒吸収率は 173.2% で伝導率は $6.70 \times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ であった。

実施例4.6

実施例4.4の様式で調製した膜サンプルを、溶媒をジメチルスルホキシドにする以外は実施例4.4に記述した方法に従って処理した。溶媒吸収率は 528.2% であった。溶媒吸収率は非常に高かったが、ゲルは生じず、上記膜はその構造的な一体性を保持していた。伝導率は $1.15 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ であった。

実施例4.7

実施例4.1の様式で調製した膜サンプルを、溶媒をエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの $1:1$ 体積混合物にしそしてサンプルを上記溶媒に入れて2時間放置する以外は実施例4.1に記述した方法に従って処理した。溶媒吸収率は 88.9% で伝導率は $1.81 \times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ であった。

実施例4.8

実施例4.4の様式で調製した膜サンプルを、溶媒をエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジメトキシエタンの $1:1:1$ 混合物に

しそしてサンプルを上記溶媒に入れて室温で48時間放置する以外は実施例4.4に記述した方法に従って処理した。溶媒吸収率は 141.4% で伝導率は $9.32 \times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ であった。

実施例49

T F E と パ ー フ ル オ ロ (3 , 6 - ジ オ キ サ - 4 - メ チ ル - 7 - オ ク テ ン ス ル ホ ニ ル フ ル オ ラ イ ド) から 作 ら れ た 890 g/e q の コ ポ リ マ ー から 生 じ さ せ た 厚 みが $77\text{ }\mu\text{m}$ で $1'' \times 1''$ の 平 ら な フ ィ ル ム サ ン プ ル を 水 が 86% で DMSO [G R グ レ ー ド , E M S c i e n c e (G i b b s t o w n , N J)] が 14% の 混 合 物 に 入 っ て い る 2.0 モ ル 規 定 の L i O H [98% , A l d r i c h C h e m i c a l C o . , I n c . , M i l w a u k e e , W I] (過 剰 量) に $T=80^{\circ}\text{C}$ で 4.75 時 間 接 触 さ せ た 後 , こ の 膜 を $T=80^{\circ}\text{C}$ の 蒸 留 水 に 30 分 間 入 れ る こ と を 3 回 行 う こ と で 洗 浄 し , そ し て 循 環 窒 素 オ ー プ ン [E l e c t r i c H o t p a c k C o m p a n y , I n c . (フ ィ ラ デ ル フ ィ ア , P A) の モ デ ル 633] に 入 れ て 100°C で 96 時 間 乾 燥 さ せ た 。

こ の 乾 燥 さ せ た 膜 を こ れ が ま だ 温 か い 間 に 密 封 容 器 に 移 し て , そ れ を ブ ロ ー プ ボ ッ ク ス (こ れ に は 乾 燥 窒 素 が 正 圧 で 供 給 さ れ て い る) に 移 し , そ の 中 で 上 記 膜 を 密 封 容 器 から 取 り 出 し て 室 温 に し た 。 次 に , こ の 膜 を 大 き さ が $1.0\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ の 数 枚 の 断 片 に 切 断 し た 。

次 に , 冷 却 し た $1.0\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ の 膜 サ ン プ ル を 密 封 ガ ラ ス び ん 内 で エ チ レ ン カ ー ボ ネ ー ト と ジ メ チ ル カ ー ボ ネ ー ト の 1 : 1 体 積 混 合 物 (過 剰 量) に 室 温 で 48 時 間 浸 漬 し た 。 こ の 膜 を 上 記 溶 媒 浴 から 取 り 出 し て , ペ ー パ ー タ オ ル で 拭 き 取 る こ と で 余 分 な 溶 媒 を 除 去 し た 後 , こ の 上 に 記 述 し た 4 点 探 針 試 験 を 用 い た 試 験 を 行 っ た 。 こ の 上 に 記 述 し た

方 法 で 溶 媒 吸 収 率 を 測 定 し た 。 溶 媒 吸 収 率 は 72.0% で あ っ た 。 伝 導 率 は $1.51 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ で あ っ た 。

実施例50

実 施 例 49 の 様 式 で 調 製 し た 膜 サ ン プ ル を , 溶 媒 を エ チ レ ン カ ー ボ ネ ー ト と プ ロ ピ レ ン カ ー ボ ネ ー ト の 1 : 1 体 積 混 合 物 に す る 以 外 は 実 施 例 49 に 記 述 し た 方 法 に 従 っ て 処 理 し た 。 溶 媒 吸 収 率 は 115.0% で 伝 導 率 は $4.44 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ で あ っ た 。

実施例51

米国特許第4,453,991号に従い、メタノールと1-プロパノールと水の混合物を用いて、TFEとパーフルオロ(3,6-ジオキサー-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオリド)から作られた10.70g/当量のコポリマーに加水分解を比較実施例1の方法で受けさせて酸形態にしたものが入っている分散液を調製した。上記溶媒を溶液が高い粘性を示すようになるまでロータリーエバポレーションで除去した後、エタノールを、上記酸性ポリマーが5.2重量%と水が5%とエタノールが約90%入っている溶液が生じるように加えた。この酸性ポリマーが入っている分散液400gに1.9Mの水酸化リチウム水溶液を8.7ml加えることで酸を中和してリチウムアイオノマーを生じさせた。この中和中、pHが1.7から7.2に上昇することを観察した。プロピレンカーボネート(PC、5g)と1-ブタノール(100g)を加えた後、この混合物にロータリーエバポレーションを50℃で受けさせた。この分散液の濃縮をそれがアイオノマーを18%とプロピレンカーボネートを3.5%含んでいて残りの大部分が1-ブタノールになるまで行った。

ゲート高(gate height)が0.75mmのドクターブレードを用いて上記分散液をデュポン社から入手可能なテフロン(商標)PFA製ベースフィルムの上に流し込むことでセパレーター(separator)フィルムを調製した。周囲空気中で乾燥後、厚みが5.0-55 μ mのフィルムを得た。

このLi-アイオノマーがPC/ブタノールに18%入っている分散液(40g)と6.9gのスピネル LiMn_2O_4 と0.69gのSPカーボンブラックを一緒にすることを通して、陰極フィルムの調製を行った。その混合物を数時間攪拌した。このペーストに1-ブタノールを5ml加えた後、ゲート高が1mmのドクターナイフを用いて上記ペーストをデュポン社から入手可能なテフロンFEP製フィルムベースの上に流し込んだ。この陰極を周囲空気中で乾燥させることで、21mg/cm²の被膜重量を得た。

Li-ナフィオンがプロピレンカーボネート/1-ブタノールに15.6%入っている分散液(40g)と6.93のMesophase Carbon Micro Bead [MCMB 25-28 Osaka Gas, Alumi

na Trading Co.、Park Ridge、NJ]と0.69 gのSPカーボンブラックを一緒にすることを通して、陽極フィルムの調製を行った。その混合物を4時間攪拌した。ゲート高が0.75 mmのドクターナイフを用いて陽極をPFA製フィルムベースの上に流し込み成形することで、被膜重量が16 mg/cm²のフィルムを得た。

銅を陽極集電器で用いそしてアルミニウムを陰極集電器で用いて、集電器を、平らに引き伸ばした (flattened expanded)

金属メッシュ (Delker、Brandford、CT) から作成した。上記アルミニウム製集電器に接着促進剤 [ADCOTE 50C12 (Morton International、シカゴ、IL) とSPカーボンブラックから調製してエタノールで希釈しておいた] を前以て被覆しておいた。

面積が25 cm²の電池をS/Cu/A/S/S/C/Al/C [ここで、S、AおよびCはこの上に記述したセパレーター、陽極および陰極フィルムである] として一緒に積層させた。積層装置 [Western Magnum XRL-14、El Segundo) CA] にはゴム被覆ローラーが用いられていて、これを140℃に加熱し、ロール間隙の幅1インチ当たり2.8ポンドの圧力にした。上記積層物を真空下120℃に1時間加熱することでそれを乾燥させた。窒素充填グローブボックス内で上記積層物をエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンが1:1重量の混合物に周囲温度で30分間浸漬したが、この間に上記積層物の重量が2.76 gから3.25 gにまで上昇した。この積層物をアルミニウム/ポリエチレン製バッグに入れて銅およびアルミニウムメッシュタブ (tabs) がバッグから突き出るように密封した。

この電池の充電を10 mAの一定電流で4.2 Vになるまで行い、この時点で電圧を電流が1 mA未満にまで降下するまで一定に保持した。送り込まれた電荷は62 mAhであった。この電池の放電が10 mAの一定電流で2.8 Vになるまで起こって、31 mAh送り込まれた。その後、2.8 Vと4.2 Vの電圧の間の範囲で26サイクルに渡って充電と放電を起こさせた。この充電と放電を電圧限界に到達するまで5 m

Aの一定電流で実施した後、電流が0.5mA未満に降下するまで一定電圧で実施した。26番目のサイクルの時の容量は26mAhであった。

実施例5.2-6.3

これらの実施例では、CPV、溶媒パラメーターから計算した伝導率および実際の吸収重量%が実際の測定伝導率に対して良好な相互関係を有することを示す。更に、計算伝導率が0.3mS/cmを越える時には測定伝導率が0.1mS/cmを越えることがこれらの実施例から分かる。

デュボン (Wilmington DE) から入手可能なナフィオン (商標) 117、即ち1100g/eqのパーフルオロイオン交換膜を本明細書の上に記述した方法でリチウムアイオノマーに変換した後、それを表8に挙げる溶媒に接触させた。計算結果および実験的に測定した結果を表8に示す。

表8：選択した溶媒中でナフイオン（商標）117が示す測定伝導率と増肥させた計算伝導率（CPV）

実施例番号	溶媒	MW	密度	誘電率	粘度	吸収重量%	ドンナ ナンバー	伝導率	
								計算値 (mS/cm)	測定値 (mS/cm)
52	DMF	73.1	0.944	36.71	0.8	225	26.6	5.90	3.09
53	DMA	87.12	0.937	37.78	0.84	167	27.8	1.99	3.05
54	DMSO	78.13	1.101	46.68	1.1	136	29.8	1.10	1.52
55	NMP	99.15	1.03	32	1.67	134	27.3	0.52	1.13
56	GBL	86.09	1.13	39.1	1.75	88	16.6	0.19	0.48
57	EC	88.06	1.41	89.6	1.85	71	16.4	0.11	0.14
58	DME	90.12	0.87	7.2	0.46	29	20	0.02	0.10
59	PC	102.09	1.21	64.4	2.53	65	15.1	0.05	0.02
60	MF	60.05	0.974	8.5	0.33	16	16.5	0.01	0.01
61	THF	72.11	0.889	7.58	0.46	23	20	0.01	0.01
62	ACN	41.05	0.782	37.5	0.33	19	14.1	0.02	0.01
63	TEP	182.16	1.072	13.3	2.147	154	26	0.36	0.35

【図1】

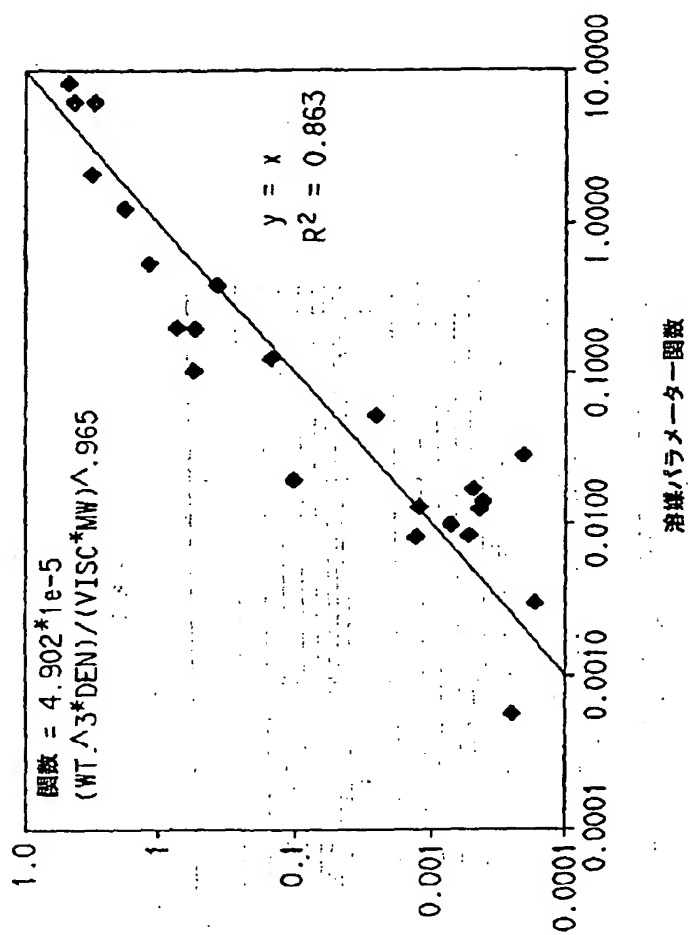


FIG.1

【図2】

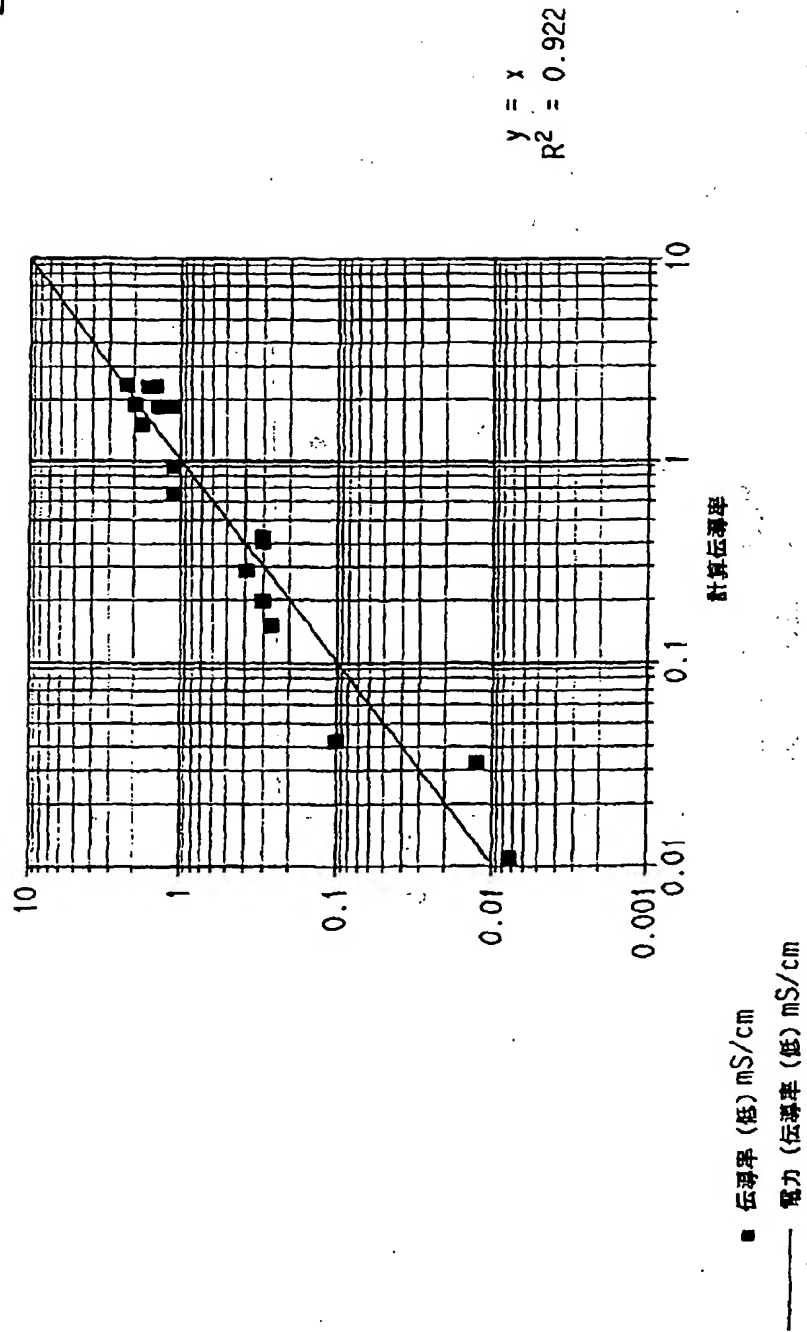


FIG.2

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成10年2月6日(1998. 2. 6)

【補正内容】

上

[illegible]

22

[illegible]

33

[illegible]

表 4

[illegible]

表5
DME含有3成分溶媒混合物の計算伝導率

溶媒#2	DMF	DMA	DMSO	NMP	MG	GBL	TEP	EC	PC	MF	THF	SULF	DMC	CAN	MA	DEC	DIOX	DEE	EA	DMSU
溶媒#1																				
DMF	1.66	1.97	2.17	1.54	1.80	1.25	1.40	3.78	2.36	1.57	1.54	1.63	1.51	1.53	1.54	1.56	1.55	1.60	1.50	1.53
DMA	1.97	2.37	2.54	1.88	2.23	1.38	1.70	4.16	2.61	2.15	2.08	1.94	2.03	1.97	2.09	2.12	2.10	2.21	2.02	2.08
DMSO	2.17	2.54	1.88	1.90	2.34	1.22	1.81	2.57	1.58	1.80	1.74	1.30	1.70	1.85	1.74	1.76	1.74	1.82	1.68	1.71
NMP	1.54	1.86	1.80	1.04	1.22	0.87	0.88	2.47	1.50	1.05	1.02	1.09	0.87	1.23	1.01	1.02	1.03	1.03	0.98	0.97
MG	1.80	2.23	2.34	1.22	0.55	0.96	0.41	2.87	1.73	0.55	0.53	1.28	0.49	1.58	0.53	0.54	0.56	0.54	0.51	0.76
GBL	1.25	1.38	1.22	0.87	0.96	0.36	0.59	0.81	0.46	0.45	0.45	0.32	0.41	0.41	0.43	0.48	0.49	0.42	0.42	0.39
TEP	1.40	1.70	1.81	0.88	0.41	0.59		1.46	0.85			0.64		0.81						0.38
EC	3.78	4.16	2.57	2.47	2.87	0.81	1.46	0.35		0.62	0.63	0.36	0.57	0.53	0.57	0.64	0.67	0.56	0.56	0.51
PC	2.36	2.61	1.56	1.50	1.73	0.46	0.85				0.31					0.31	0.33			
MF	1.67	2.15	1.80	1.05	0.55	0.45		0.62				0.31		0.40						
THF	1.54	2.08	1.74	1.02	0.53	0.45		0.63	0.31			0.32		0.40						
SULF	1.63	1.94	1.30	1.09	1.28	0.32	0.84	0.36		0.31	0.32					0.33	0.36			
DMC	1.51	2.03	1.70	0.97	0.49	0.41		0.57						0.37						
ACN	1.53	1.97	1.85	1.23	1.58	0.41	0.81	0.53		0.40	0.40		0.37		0.36	0.45	0.44	0.43	0.32	0.34
MA	1.54	2.09	1.74	1.01	0.53	0.43		0.57						0.36						
DEC	1.56	2.12	1.76	1.02	0.54	0.46		0.64	0.31			0.33		0.46						
DIOX	1.55	2.10	1.74	1.03	0.56	0.49		0.57	0.33			0.35		0.44						
DEE	1.60	2.21	1.82	1.03	0.54	0.42		0.56						0.43						
EA	1.50	2.02	1.68	0.98	0.51	0.42		0.55						0.32						
DMSU	1.53	2.06	1.71	0.97	0.76	0.39	0.36	0.51						0.34						

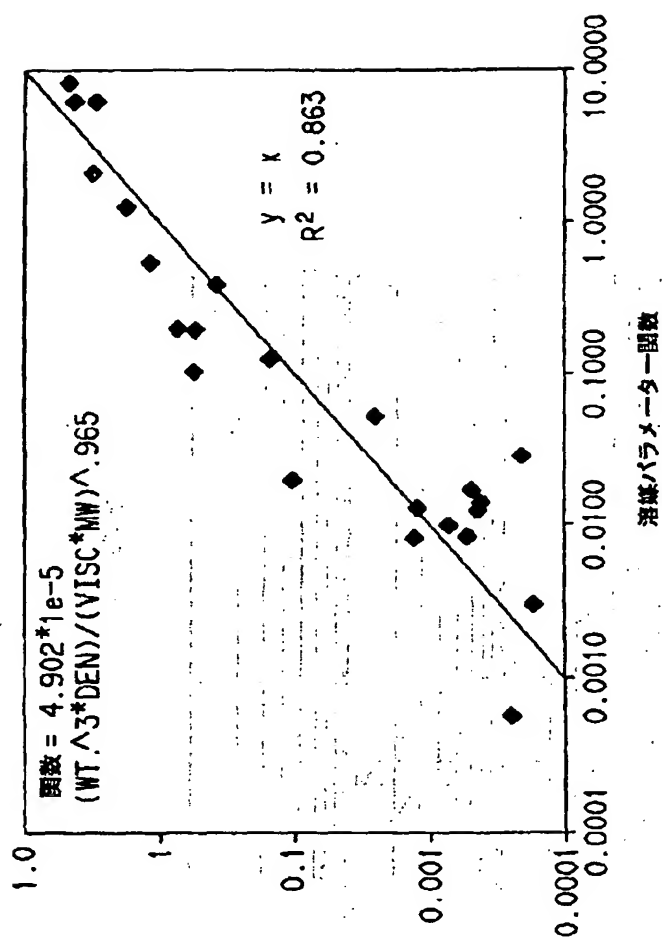
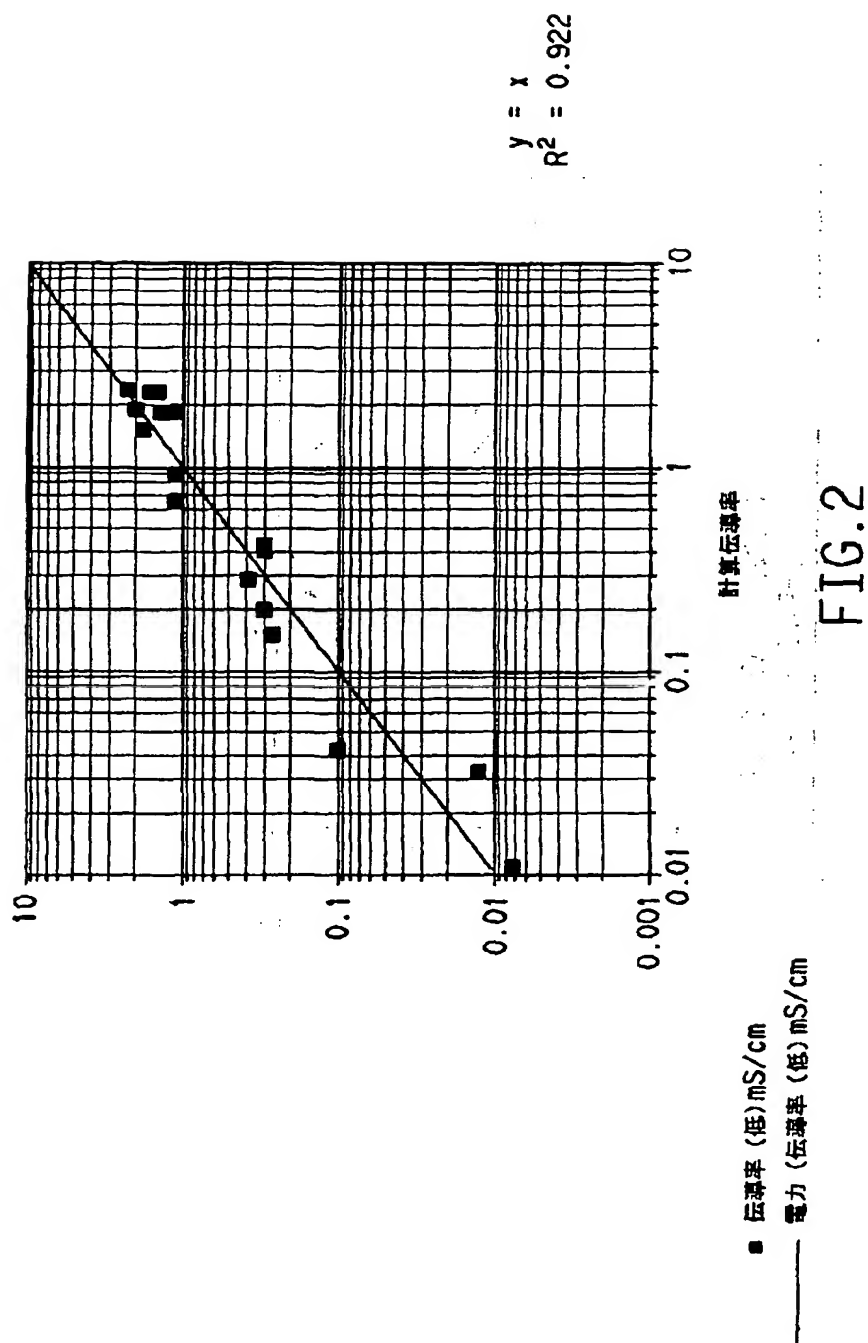


FIG.1

【図2】



【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成10年10月12日 (1998. 10. 12)

【補正内容】

請求の範囲

1. 少なくとも0.1 mS/cmの伝導率を示す高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー電解質膜 (FLIEPEM) であって、

コモノマー単位を50モル%未満の量で含むコポリマーであってカチオン交換を完全またはある程度受けていてペンダント型のフルオロアルコキシリチウムスルホネート基を有する高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー膜 (FLIEPEM)、および

上記膜内に吸収されている少なくとも1種の非プロトン溶媒、を含んでいて、0.3またはそれ以上の伝導パラメーター値 (CPV) を示すことを特徴とする高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー電解質膜 (FLIEPEM)。

2. 該非プロトン溶媒もしくは溶媒類がジメチルホルムアミド (DMF)、ジメトキシエタン (DME)、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルスルホキサイド (DMSO)、ガンマーブチロラクトン (GBL)、N, N'-ジメチルプロピレン尿素 (DMPU)、1-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルアセトアミド (DMA)、N, N'-ジメチルブチルアミド (DMB)、トリエチルホスフェート (TEP)、N, N'-ジ-n-ブチルアセトアミド (DBA) およびそれらの混合物から成る群から選択されるか、或はDME、EC、GBL、ジメチルカーボネート (DMC) およびアクリロニトリル (ACN) から成る群から選択される溶媒とPCの混合物であるか、或はDME、GBL、DMSO、ジエトキシエタン (DEE) およびDMCから成る群から選択される溶媒とECの混合物である

か、或はDME、DMSO、GBL、DMFおよびDMAから成る群から選択される溶媒とNMPの混合物であるか、或はDEEまたはDMEとGBLの混合物であるか、或はジエチルカーボネート (DEC)、DMCおよびPCから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物であるか、或はDMA、DMSO、NMP、メチルグリコレート (MG)、GBL、TEP、EC、DME、PC、蟻酸メチル (MF)、テトラヒドロフラン (THF)、スルホラン (SULF)、DMC、ACN、酢酸メチル (MA)、DEC、1,3-ジオキソラン (DIO

X)、DEE、アクリル酸エチル(EA)およびジメチルスルファイト(DMSU)から成る群から選択される溶媒とDMFの混合物であるか、或はDMSO、NMP、MG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMAの混合物であるか、或はNMP、MG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMSOの混合物であるか、或はMG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とNMPの混合物であるか、或はGBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とMGの混合物であるか、或はTEP、EC、DME、PC、MF、THF、ACN、MA、DEC、DIOXおよびEAから成る群から選択される溶媒とGBLの混合物で

あるか、或はEC、PC、SULF、ACNおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とTEPの混合物であるか、或はECとDMEの混合物であるか、或はACNもしくはDMSUのいずれかとDMEの混合物であるか、或はDMA、DMSO、NMP、MG、GBL、TEP、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMFの混合物であるか、或はDMSO、NMP、MG、GBL、TEP、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMAの混合物であるか、或はNMP、MG、GBL、TEP、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EA、DMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMSOの混合物であるか、或はMG、GBL、TEP、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、

EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとMGの混合物であるか、或はTEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとGBLの混合物であるか、或はDME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとTEPの混合物であるか、

或はMF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物であるか、或はDECもしくはDIOXのいずれかとECとMFの混合物であるか、或はDECもしくはDIOXのいずれかとECとTHFの混合物であるか、或はECとDMCとDIOXの混合物であるか、或はECとDECとDIOXの混合物であるか、或はDMA, DMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとDMFの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとMGの混合物である

か、或はTEP, EC, DME, MF, THF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとGBLの混合物であるか、或

はEC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとTEPの混合物であるか、或はTHF, DECおよびDIOXから成る群から選択される溶媒とPCとDMEの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとMGの混合物であるか、或はTEP, EC, DME, PC, MF, THF, ACN, MA, DEC, DIOXおよびEAから成る群から選択される溶媒とDMCとGBLの混合物であるか、或はEC, PC, SULFおよびACNから成る群から選択される溶媒とDMCとTEPの混合物であるか、或はDMEもしくはDIOXのいずれかとDMCとECの混合物であるか、或はDMCとDMEとACNの混合物であるか、或はDMA, DMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよ

びDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMFの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, S

ULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとMGの混合物であるか、或はTEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとGBLの混合物であるか、或はEC, PC, SULF, ACNおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとTEPの混合物であるか、或はMF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとECの混合物であるか、或はTHF, DECおよびDIOXから成る群から選択される溶媒とDMEとPCの混合物であるか、或はSULFもしくはACNのいずれかとDMEとMFの混合物であるか、或はSULFもしくはACNのいずれかとDMEとTHFの混合物であるか、或はDECもしくは

DIOXのいずれかとDMEとSULFの混合物であるか、或はDMEとDMCとACNの混合物であるか、或はMA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとACNの混合物である請求の範囲第1項記載のFLIEPEM。

3. 該溶媒もしくは溶媒類がDMF, DME, EC, PC, DMSO, GBL, DMPU, NMP, DMA, DMB, TEP, DBAおよびそれらの混合物から成る群から選択されるか、或はDME, EC, GBL, DMCおよびACNから成る群から選択される溶媒とPCの混合物であるか、或はDME, GBL,

DMSO、DEEおよびDMCから成る群から選択される溶媒とECの混合物であるか、或はDME、DMSO、GBL、DMFおよびDMAから成る群から選択される溶媒とNMPの混合物であるか、或はDEEもしくはDMEとGBLの混合物であるか、或はDEC、DMCおよびPCから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物である請求の範囲第2項記載のFLIEPEM。

4. 該溶媒もしくは溶媒類がDMSO、DMF、PC、EC、NMP、GBLおよびそれらの混合物、そしてそれらとDMC、DMEおよびDECから成る群から選択される少なくとも1つの溶媒の混合物から成る群から選択される請求の範囲第3項記載のFLIEPEM。

5. 該溶媒混合物がECとDMCを含むか或はそれらとGBL、PC、DEC、DMSOおよびDMEから成る群から選択される少なくとも1種の追加的溶媒の混合物を含む請求の範囲第4項記載のFLIEPEM。

6. 該ポリマーがペンダント型のリチウムスルホネート基を有するパーフルオロオレフィンホモポリマーまたはコポリマーである請求の範囲

第1または2項記載のFLIEPEM。

7. 該ペンダント型基がフルオロアルコキシルスルホネートである請求の範囲第6項記載のFLIEPEM。

8. 該ポリマーが非イオン性パーフルオロオレフィンモノマーを少なくとも50モル%含んで成るコポリマーである請求の範囲第6項記載のFLIEPEM。

9. 該コポリマーが非イオン性パーフルオロオレフィンモノマーを少なくとも70モル%含んで成る請求の範囲第8項記載のFLIEPEM。

10. 該コポリマーが非イオン性パーフルオロオレフィンモノマーを少なくとも80モル%含んで成る請求の範囲第9項記載のFLIEPEM。

11. FLIEPEMの製造方法であって、FLIEPEMを少なくとも1種の非プロトン溶媒に -40 から 200°C の範囲の温度の乾燥環境下で接触させて少なくとも 0.1 mS/cm の伝導率を示すFLIEPEMを生じさせることを含み、ここで、該溶媒とポリマーの組み合わせが少なくとも 0.3 mS/cm の

CPVを示し、そしてここで、該ポリマーがカチオン交換を完全またはある程度受けていてペンダント型のフルオロアルコキシリチウムスルホネート基を有するモノマー単位を50モル%未満の量で含むコポリマーである方法。

12. 該溶媒または溶媒類がジメチルホルムアミド (DMF)、ジメトキシエタン (DME)、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルスルホキサイド (DMSO)、ガンマーブチロラクトン (GBL)、N, N'-ジメチルプロピレン尿素

(DMPU)、1-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルアセトアミド (DMA)、N, N'-ジメチルブチルアミド (DMB)、トリエチルホスフェート (TEP)、N, N'-ジ-*n*-ブチルアセトアミド (DBA) およびそれらの混合物から成る群から選択されるか、或はDME、EC、GBL、ジメチルカーボネート (DMC) およびアクリロニトリル (ACN) から成る群から選択される溶媒とPCの混合物であるか、或はDME、GBL、DMSO、ジエトキシエタン (DEE) およびDMCから成る群から選択される溶媒とECの混合物であるか、或はDME、DMSO、GBL、DMFおよびDMAから成る群から選択される溶媒とNMPの混合物であるか、或はDEEまたはDMEとGBLの混合物であるか、或はジエチルカーボネート (DEC)、DMCおよびPCから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物であるか、或はDMA、DMSO、NMP、メチルグリコレート (MG)、GBL、TEP、EC、DME、PC、蟻酸メチル (MF)、テトラヒドロフラン (THF)、スルホラン (SULF)、DMC、ACN、酢酸メチル (MA)、DEC、1,3-ジオキソラン (DIOX)、DEE、アクリル酸エチル (EA) およびジメチルスルファイト (DMSU) から成る群から選択される溶媒とDMFの混合物であるか、或はDMSO、NMP、MG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMAの混合物であるか、或はNMP、MG、GBL、TEP、EC、DME、PC、MF、THF、SULF、DMC、ACN、MA、DEC、DIOX、DEE、EAおよびDMSUから成る群から

選択される溶媒とDMSOの混合物

であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とMGの混合物であるか、或はTEP, EC, DME, PC, MF, THF, ACN, MA, DEC, DIOXおよびEAから成る群から選択される溶媒とGBLの混合物であるか、或はEC, PC, SULF, ACNおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とTEPの混合物であるか、或はECとDMEの混合物であるか、或はACNもしくはDMSUのいずれかとDMEの混合物であるか、或はDMA, DMSO, NMP, MG, GBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMFの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EA, DMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとNMPの混合物であるか、或はGBL,

TEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとMGの混合物であるか、或はTEP, DME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUか

ら成る群から選択される溶媒とECとGBLの混合物であるか、或はDME, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとTEPの混合物であるか、或はMF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物であるか、或はDECもしくはDIOXのいずれかとECとMFの混合物であるか、或はDECもしくはDIOXのいずれかとECとTHFの混合物であるか、或はECとDMCとDIOXの混合物であるか、或はECとDECとDIOXの混合物であるか、或はDMA, DMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとDMFの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP,

EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとMGの混合物であるか、或はTEP, EC, DME, MF, THF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとGBLの混合物であるか、或はEC, DME, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とPCとTEPの混合物であるか、或はTHF, DECおよびDIOXから成る

群から選択される溶媒とPCとDMEの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, DME, PC, MF, THF, SULF, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMCとMGの混合

物であるか、或はTEP, EC, DME, PC, MF, THF, ACN, MA, DEC, DIOXおよびEAから成る群から選択される溶媒とDMCとGBLの混合物であるか、或はEC, PC, SULFおよびACNから成る群から選択される溶媒とDMCとTEPの混合物であるか、或はDMEもしくはDIOXのいずれかとDMCとECの混合物であるか、或はDMCとDMEとACNの混合物であるか、或はDMA, DMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMFの混合物であるか、或はDMSO, NMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMAの混合物であるか、或はNMP, MG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとDMSOの混合物であるか、或はMG, GBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒と

DMEとNMPの混合物であるか、或はGBL, TEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとMGの混合物であるか、或はTEP, EC, PC, MF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとGBLの混合物である

か、或はEC, PC, SULF, ACNおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとTEPの混合物であるか、或はMF, THF, SULF, DMC, ACN, MA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとECの混合物であるか、或はTHF, DECおよびDIOXから成る群から選択される溶媒とDMEとPCの混合物であるか、或はSULFもしくはACNのいずれかとDMEとMFの混合物であるか、或はSULFもしくはACNのいずれかとDMEとTHFの混合物であるか、或はDECもしくはDIOXのいずれかとDMEとSULFの混合物であるか、或はDMEとDMCとACNの混合物であるか、或はMA, DEC, DIOX, DEE, EAおよびDMSUから成る群から選択される溶媒とDMEとACNの混合物である請求の範囲第11項記載の方法。

13. 該溶媒もしくは溶媒類がDMF, DME, EC, PC, DMSO, GBL, DMPU, NMP, DMA, DMB, TEP, DBAおよびそれらの混合物から成る群から選択されるか、或はDME, EC, GBL, DMCおよびACNから成る群から選択される溶媒とPCの混合物であるか、或はDME, GBL, DMSO, DEEおよびDMCから成る群から選択される溶媒とECの混合物であるか、或はDME, DMSO, GBL, DMFおよびDMAから成る群から選択される溶媒とNMPの混合物であるか、或はDEEもしくはDMEとGBLの混合物であるか、或はDEC, DMCおよびPCから成る群から選択される溶媒とECとDMEの混合物である請求の範囲第12項記載の方法。

14. 該溶媒もしくは溶媒類がDMSO, DMF, PC, EC, NMP, GBLおよびそれらの混合物、そしてそれらとDMC、DMEお

よびDECから成る群から選択される少なくとも1つの溶媒の混合物から成る群から選択される請求の範囲第13項記載の方法。

15. 該溶媒がECとDMCの混合物を含むか或はそれらとGBL, PC, DEC, DMSOおよびDMEから成る群から選択される少なくとも1種の追加的溶媒の混合物を含む請求の範囲第14項記載の方法。

16. リチウムイオンバッテリーであって、正電極、負電極および該正電極と負電極の間に位置していてそれらとイオン伝導的に接触している請求の範囲第1項記載のFLIEPEMを含んで成る電気化学電池を1つ以上および該電極を外部の電気負荷または源につなげる手段を含むバッテリー。

17. 該バッテリーが再充電可能である請求の範囲第16項記載のバッテリー。

18. 多孔質電極であって、電極活性材料の粒子、高度にフッ素置換されているリチウムイオン交換ポリマー、および請求の範囲第2項記載の群から選択される少なくとも1種の非プロトン溶媒を含んで成る多孔質電極。

19. 該電極が請求の範囲第18項記載の電極である請求の範囲第17項記載のバッテリー。

20. 電極の製造方法であって、

ペンダント型のフルオロアルコキシリチウムスルホネートもしくはスルホニルフルオリド基を有するコモノマー単位を50モル%未満の量で含むコポリマーである高度にフッ素置換されているポリマーが入っている溶液もしくは分散液を生じさせ、

この溶液もしくは分散液に粒子形態の電極活性材料を混合す

ることでコーティングペーストを生じさせ、

このコーティングペーストからフィルムを生じさせ、

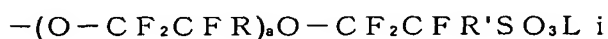
熱をかけることで該ポリマーをフィルム内で融合させ、そして

該ペンダント型基がスルホニルフルオリドの時には、該ポリマーに加水分解を受けさせてリチウムアイオノマーを生じさせる、ことを含む方法。

21. 該ポリマーがペンダント型のフルオロアルコキシリチウムスルホネート基を有しそして該溶媒がプロピレンカーボネートとアルコールの混合物である請求の範囲第20項記載の方法。

22. 該非イオン性パーフルオロオレフィンモノマーがテトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) およびそれらの混合物から成る群から選択される請求の範囲第8項記載のFLIPEM。

23. 該コポリマーがTFEと式:



[式中、

RおよびR' は、独立して、F、Cl、または炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、a = 0、1または2である]

で表されるペンダント型基を有するパーフルオロビニルモノマーから作られたものである請求の範囲第8項記載のFLIPEM。

24. RがCF₃でR'がFでa = 0または1である請求の範囲第23項記載のFLIPEM。

25. a = 1である請求の範囲第24項記載のFLIPEM。

26. 600-1500グラム/当量の範囲の当量重量を有する請求の範囲第8項記載のFLIPEM。

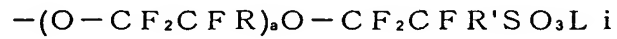
27. 900-1200グラム/当量の範囲の当量重量を有する請求の範囲第26項記載のFLIPEM。

28. 該ポリマーが非イオン性パーフルオロオレフィンモノマーを少なくとも50モル%含んで成るコポリマーである請求の範囲第11または12項記載の方法。

29. 該非イオン性パーフルオロオレフィンモノマーをテトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ (アルキ

ルビニルエーテル) およびそれらの混合物から成る群から選択する請求の範囲第28項記載の方法。

30. 該コポリマーをTFEと式:



[式中、

RはCF₃であり、R'はFでありそしてa=0または1である]

で表されるペンダント型基を有するパーフルオロビニルモノマーから生じさせる請求の範囲第28項記載の方法。

31. 該FLIEPMを少なくとも2種類の非プロトン溶媒に接触させる請求の範囲第11または12項記載の方法であって、更に、1番目の溶媒接触段階の後に追加的溶媒接触段階を少なくとも1段階含む方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 97/19828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01M6/18 C08J5/22 H01B1/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01M C08J H01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 21953 A (STANFORD RES INST INT) 18 July 1996 see page 14, line 24 - page 16, line 10; claims 23, 28; tables II, III	1-14, 16, 17
X	DATABASE WPI Section Ch. Week 8620 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 86-129087 XP002056447 & JP 61 067 789 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD), 7 April 1986 see abstract	20
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
20 February 1998		03/03/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentstrasse 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Andrews, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No.

PCT/US 97/19828

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9037 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 90-280154 XP002056448 & JP 02 198 642 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD), 7 August 1990 see abstract	11
A		1,6,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter national Application No

PCT/US 97/19828

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9621953 A	18-07-96	US 5548055 A	20-08-96
		CA 2210403 A	18-07-96
		EP 0796511 A	24-09-97
		US 5633098 A	27-05-97

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	特許分類(参考)
H 0 1 M 4/06		H 0 1 M 4/06	K
		W	

(31)優先権主張番号 60/052, 550

(32)優先日 平成9年7月15日(1997. 7. 15)

(33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UZ, VN, YU

(72)発明者 ベルシチ, スチーブン・アルバート
 アメリカ合衆国デラウェア州19711ニュー
 アーク・フrintロード2

(72)発明者 ローロフス, マーク・ゲリット
 アメリカ合衆国デラウェア州19707ホツケ
 シン・ヘムロツクドライブ514・スカイラ
 インオーチャード

(72)発明者 ラジエンドラン, ゴビンダラジュル
 アメリカ合衆国デラウェア州19707ホツケ
 シン・ピアソンズリツジ16